-7.28
45
am

547.28
B 45
Ram

Untersuchungen über Indanthren.

Inaugural-Dissertation

verfaßt

und der Abteilung für Chemie der Technischen Hochschule „Fridericiana“ Karlsruhe

vorgelegt von

Hans Berblinger, Dipl.-Ing.
aus **Rendsburg.**

Genehmigt von der Technischen Hochschule Karlsruhe
am 15. Juli 1904.

Referent: Geheimerat Prof. Dr. C. Engler.
Korreferent: Prof. Dr. M. Le Blanc.

Karlsruhe.
Macklot'sche Druckerei.
1904.

Meiner Mutter und meinem Onkel

❋ ❋ ❋ ❋ Albrecht Berblinger

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

P 15099

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/untersuchungenub00berb

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Roland Scholl ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die vielfache Anregung und Förderung, die mir durch ihn zu Teil geworden ist, meinen aufrichtigen und herzlichen Dank auszusprechen.

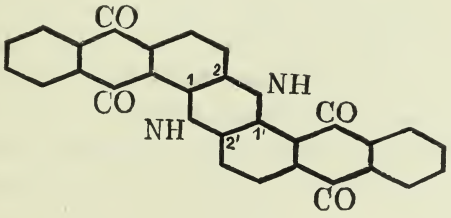
Hans Berblinger,
Dipl.-Ing.

Vor ungefähr 3 Jahren hat René Bohn in der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Schmelzen von β - Amidoanthrachinon mit Kali einen Körper dargestellt, der die große Anzahl der vom Anthracen derivierenden Farbstoffe um einen außerordentlich echten, blauen Küpenfarbstoff vermehrte und dadurch noch besonders interessant geworden ist, daß er zugleich den ersten Repräsentanten einer neuen Körperklasse darstellte.

Durch Verschmelzen von β - Amidoanthrachinon mit Kali bei 200—300° erhielt nämlich Bohn[1]) das Kaliumsalz einer blauen Hydroverbindung, die beim Auflösen der Schmelze in Wasser durch Luftsauerstoff sehr schnell in einen unlöslichen, blauen Körper übergeht, — eben den oben erwähnten Farbstoff, der infolge seiner Ähnlichkeit mit dem Indigo den Namen Anthracenindigo oder Indanthren erhielt.

Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und dem Entdecker, Dr. Bohn, wurde die wissenschaftliche Bearbeitung dieser interessanten Verbindung Herrn Prof. Dr. Scholl überlassen, unter dessen Leitung ich nachstehende Untersuchungen — besonders zum Zwecke der Aufklärung ihrer Konstitution — ausführte.

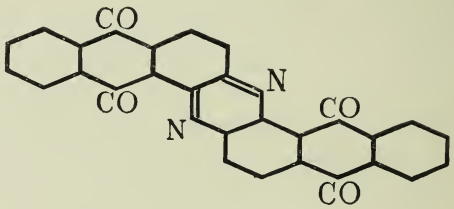
Bereits in der erwähnten Patentschrift wurde die Vermutung ausgesprochen, daß der neu entstandene Körper als ein Hydroderivat des Anthrachinonazins anzusprechen sei, und in Übereinstimmung hiermit wurde auch zu Beginn dieser Arbeit angenommen, daß er das 1, 2, 2′, 1′ - N - Dihydroanthrachinonazin darstelle,



[1]) D.R.P. 129 845.

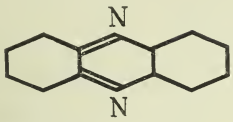
eine Annahme, die nach seiner Entstehungsweise und seinem ganzen Verhalten bei den nachstehenden Untersuchungen durchaus gerechtfertigt erscheint, für die allerdings ein strikter Beweis z. B. durch Synthese bisher noch nicht hat erbracht werden können.

Nach obiger Formel erscheint der Körper als ein Derivat des Dihydrophenazins und enthält demnach einen Ringkomplex, der nach allen bisherigen Erfahrungen wenig widerstandsfähig sowohl gegen Hitze als auch gegen Luftsauerstoff sein und sehr leicht unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in den Phenazinkomplex übergehen sollte. Tatsächlich jedoch zeigte das Indanthren eine beispiellose Beständigkeit gegen jede chemische und physikalische Einwirkung. So lässt es sich an der Luft auf 470°, mit starker Salzsäure unter Druck auf 400°, mit geschmolzenem Kali auf 300° erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, während hingegen das Bestreben seines um 2 Wasserstoffatome ärmeren Oxydationsproduktes, des Anthrachinonazins,

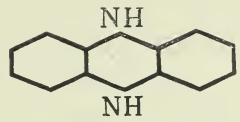


sich unter Wasserstoffaufnahme wieder in den Farbstoff zurückzuverwandeln, so groß ist, daß es bereits durch Kochen mit hochsiedenden, wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Cumol und Chinolin, ja sogar mit dem sonst oxydierend wirkenden Nitrobenzol, sowie durch bloßes Belichten auf der Baumwollfaser in Indanthren übergeht. Ganz besonders auffallend ist bei diesem Vorgang, der ja in chemischer Beziehung analog der Bildung eines Leukokörpers ist, daß derselbe nicht, wie zu erwarten wäre, unter Aufhellung der Farbe, sondern vielmehr unter Vertiefung derselben vom Grüngelb des Anthrachinonazins zum tiefen Blau der Hydroverbindung, des Indanthrens, vor sich geht. Diese Tatsachen, die allen bisher bekannten Reaktionen der Azine und

Hydroazine, also vor allem auch dem Verhältnis des Phenazins zum Hydrophenazin,

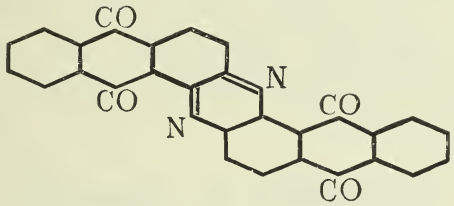


Phenazin
beständig



Hydrophenazin
unbeständig

direkt widersprechen, ließen anfangs die Annahme der oben angeführten Dihydroformel als gewagt erscheinen. Der Verlauf der Untersuchungen hat jedoch ihre zweifellose Berechtigung ergeben, da sich nur durch sie sämtliche beobachteten Erscheinungen im chemischen Verhalten des Farbstoffes und seiner Derivate zwanglos erklären lassen, so daß die von Kaufler[1]) gemachte Annahme einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Formel $C_{28}H_{12}O_4N_2$, nach der Indanthren Anthrachinonazin



wäre, als übereilt erscheint.

Wie bereits erwähnt, ist in dem Indanthren der erste Repräsentant einer neuen Gruppe von Azinfarbstoffen zu erblicken, die durch 2 azinartig verbundene Anthracenkerne charakterisirt ist, und zugleich bildet es den ersten echten Küpenfarbstoff der Anthracenreihe. Infolge seiner Unlöslichkeit läßt er sich nicht direkt auf der Faser befestigen, gehört vielmehr wie der Indigo zu den Entwicklungsfarben, die auf der Faser erzeugt werden, und zwar dient zu diesem Zweck das alkalilösliche, blaue, gegen Luftsauerstoff außerordentlich empfindliche Reduktionsprodukt, das aus dem Farbstoff durch Behandlung mit alkalischer Hydrosulfitlösung erhältlich und identisch ist mit der in der Roh-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 930, 1903.

schmelze enthaltenen Hydroverbindung. Die Oxydation des Küpenproduktes zum Indanthren durch Luftsauerstoff vollzieht sich noch leichter und schneller als beim Indigo, so daß dieser also in seinen substantiven Eigenschaften noch übertroffen wird; jedoch ist das Indanthren infolge der starken Alkalität seiner Küpe für Wollfärbungen bisher nicht verwendbar geworden, ist dagegen heute bereits ein sehr geschätzter Baumwollfarbstoff.

Diese Luftoxydation zusammen mit der oben erwähnten Lichtwirkung auf das Oxydationsprodukt des Farbstoffes sind es, die seine fabelhafte Widerstandsfähigkeit bedingen, da ihr Einfluß jede reduzierende oder oxydierende Einwirkung sofort paralysiert. Beide wirken von verschiedenen Seiten, die erste durch Oxydation des Küpenproduktes, die letztere durch reduzierende Einwirkung auf die Oxydationsprodukte des Farbstoffes auf die Bildung des Indanthrens hin. Dieses bildet für beide Reaktionen das stabile Endprodukt, in dessen Bildung ihre Wirkungskraft sich begegnet und gegenseitig gewissermaßen begrenzt, und es ist hiervon die natürliche Folge die, daß eben Indanthren, was Farbechtheit betrifft, einen Farbstoff von idealer Beschaffenheit darstellt.

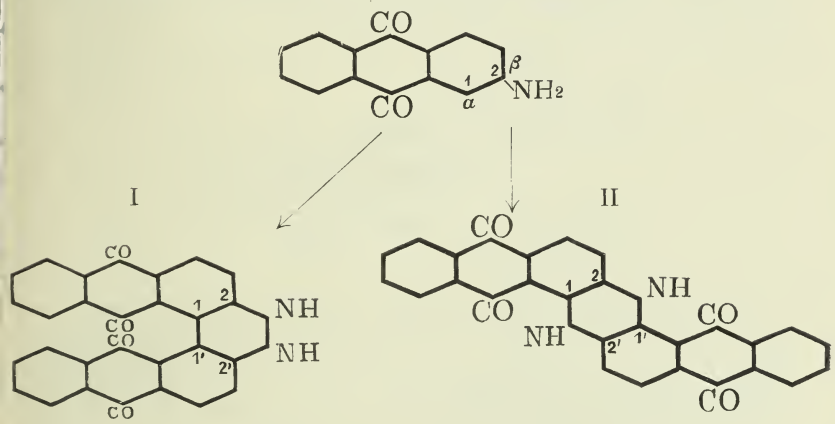
1. Konstitution des Indanthrens.

Dem Indanthren kommt nach dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung und der Elementaranalyse die Formel $C_{28}H_{14}O_4N_2$ zu, es ist demnach aus 2 Molekeln β-Amidoanthrachinon durch Verlust von 4 Wasserstoffatomen entstanden.

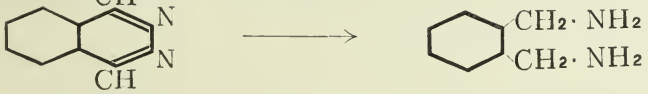
$$2\ C_{14}H_9O_2N\ —\ 4\ H\ =\ C_{28}H_{14}O_4N_2.$$

Letztere könnten nun den beiden Amidogruppen allein entzogen sein, so daß also der neue Körper als eine Azoverbindung aufzufassen wäre. Dem widerspricht jedoch sein Verhalten bei der Reduktion, die in diesem Falle Rückbildung zu Indanthren hätte ergeben müssen, tatsächlich jedoch zu neuen Körpern führt, in denen noch 2 Stickstoffatome enthalten sind. Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß von den beiden einer Molekel β-Amidoanthrachinon durch die oxydierende Kalischmelze ent-

zogenen Wasserstoffatomen eines dem Kern und eines der Amidogruppe entnommen wird, denn freie Amidogruppen enthält das Indanthren nicht. Bei der Frage nun nach der Stellung der angegriffenen Methingruppe zur Amidogruppe dürfte die Tatsache, daß aus Anthrachinonmonosulfosäure durch Schmelzen mit Kali 1, 2 - Dioxyanthrachinon — Alizarin — entsteht, die Annahme rechtfertigen, daß auch hier das ortho - α - ständige Wasserstoffatom in Reaktion tritt, wobei die Verkuppelung der beiden Anthrachinonkomplexe in zweifacher Weise zu denken wäre, wie folgende Schemata veranschaulichen:



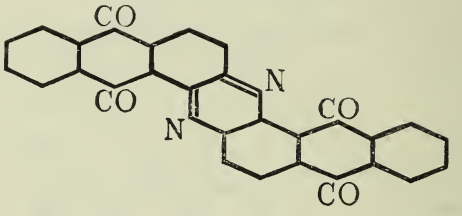
Formel I stellt ein durch Verkuppelung von gleichartigen Atomen (1 mit 1' und 2 mit 2') entstandenes Dihydroorthodiazin und Formel II ein durch Verkuppelung von ungleichartigen Atomen (1 mit 2' und 2 mit 1') Dihydroparadiazin dar. Von den beiden hat die zweite unzweifelhaft die größere Wahrscheinlichkeit für sich, da Orthodiazine durch Reduktion aufgespalten werden, z. B. Phtalazin zu o-Xylylendiamin,



Phtalazin — o - Xylylendiamin

dagegen der Stickstoffring des Indanthrens auch bei kräftigster Reduktion eine auffallende Beständigkeit zeigt. Das Indanthren

wäre also anzusprechen als ein N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachinonazin. Es ist eine außerordentlich schwache Base, deren Salze auch mit den stärksten Säuren sehr leicht hydrolysierbar sind. Es sind in ihm zwei Imidwasserstoffatome enthalten, die zwar bisher noch nicht durch Säureradikale ersetzt werden konnten, — Benzoylierungsversuche z. B. führten zu einem am Anthrachinonsauerstoff benzoylierten Produkt —, dagegen durch Oxydation entfernbar sind, wodurch eine grüngelbe Base von der Zusammensetzung $C_{28}H_{12}O_4N_2$ entsteht. Diese ist bei Annahme der Dihydroparadiazin-Formel für Indanthren, aufzufassen als 1, 2, 2', 1'-Anthrachinonazin.

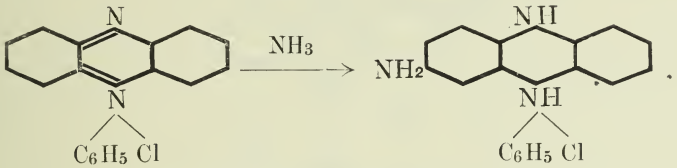


Die neue Base besitzt stärker basische Eigenschaften als das Indanthren und zeigt alle typische Reaktionen der Azine und der in den Saffraninfarbstoffen enthaltenen Azoniumbasen. Phenazin $C_{12}H_8N_2$ geht durch Reduktion bei Abwesenheit von Säure in Dihydrophenazin über, bei Gegenwart von Säure dagegen in ein Zwischenprodukt $C_{24}H_{18}N_4$, das dem Chinhydron vergleichbar ist und dementsprechend als Phenazhydrin bezeichnet werden kann[1]). Ebenso wird die Base $C_{28}H_{12}O_4N_2$ durch neutrale Reduktion in das Dihydroazin, Indanthren, zurückgeführt, durch saure Reduktion — schweflige Säure — entsteht dagegen ein chromgrünes Zwischenprodukt, ein Azhydrin von der Formel $C_{56}H_{26}O_8N_4$. Die Analogie mit den Azoniumbasen der Saffraninfarbstoffe tritt in seinem Verhalten bei der Behandlung mit Ammoniak und Anilin hervor.

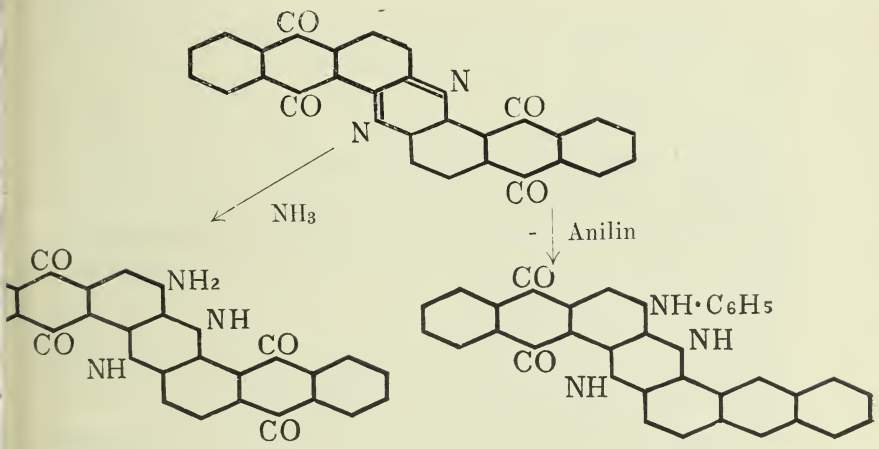
---

[1]) Claus, Ann. d. Chem. 168,8 (1873) Hinsberg, Garfunkel, Ann. d. Chem. 292, 264 (1896) die Bildung solcher Azhydrine scheint für die Verbindungen der Azin- und Chinoxalinreihe charakteristisch zu sein. (Vergl. Scholl: Berl. Ber. 36, 3144 und 36, 3710.)

Wird Phenylphenazoniumchlorid mit Ammoniak behandelt, so geht es durch Eintritt einer Amidogruppe und gleichzeitige Reduktion in Dihydroaposaffranin,



mit Anilin analog in Dihydrophenylaposaffranin über, die durch Luftsauerstoff leicht in ihre Stammkörper verwandelt werden.[1]) Ebenso geht auch die grüngelbe Base $C_{28}H_{12}O_4N_2$ durch Behandlung mit Ammoniak oder Anilin in Amido- bezw. Anilidoindanthren über,



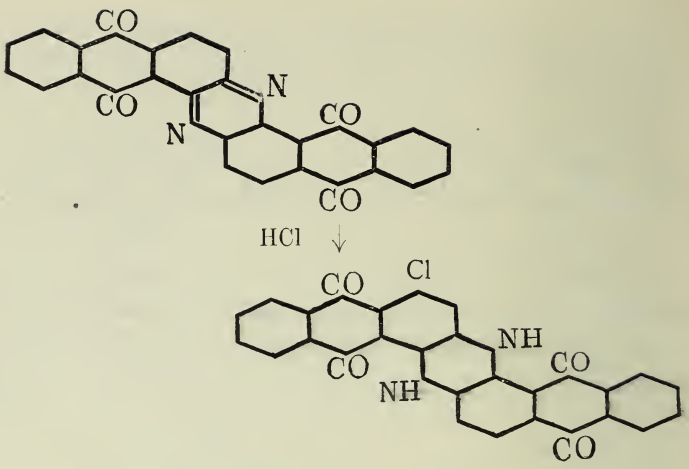
Eine ähnliche Reaktion, die auch an den Chinonen, sowie auf dem Azingebiet beobachtet worden ist[2]), zeigt die Base mit konzentrierten Säuren z. B. mit konzentrierter Salzsäure und konz. Bromwasserstoffsäure, durch die sie in Monochlorindanthren bezw. Bromindanthren übergeführt wird.

---

[1]) Kehrmann u. Schaposchnikoff. Berl. Ber. 30, 2620 (1898). Kehrmann. Berl. Ber. 81, 977 (1899).

[2]) Hinsberg hat — Ann. d. Chem. 319, 258 (1901) — bereits einige Azine beschrieben, die sich gegen Anilin und konz. Salzsäure wie Chinone verhalten.

Phenonaphtooxazone werden durch siedende Mineralsäuren in alkoholischer Lösung in Oxyderivate verwandelt. Vergl. O. Fischer u. Hepp Berl. 36, 1810.

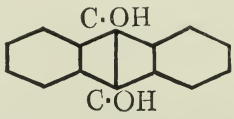


Phenazin wird, wie Hinsberg und Garfunkel[1]) beobachteten, durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen, durch Jodwasserstoffsäure bereits in der Kälte reduziert. Vielleicht verläuft aber auch hier die Reaktion, abgesehen von der reduzierenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure, unter Eintritt von Halogen, eine Vermutung, die von der durch dieselben Autoren gemachten Beobachtung gestützt wird, daß Benzolsulfinsäure schon in der Kälte auf Phenazin einwirkt unter Bildung des Phenylsulfons des Hydrophenazins.

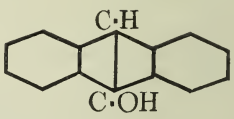
Alle diese Reaktionen des Oxydationsproduktes des Indanthrens sind eine Bestätigung für dessen Azinformel und damit auch für die Dihydroazinformel des Farbstoffes selbst.

Andererseits zeigt der Reduktionsverlauf des Indanthrens, daß in ihm zwei Anthrachinonkerne enthalten sind, die durch den Azinring unlösbar verbunden sind.

Die Reduktion des Anthrachinons zu Anthracen geht nach Liebermann über zwei Hauptstufen, das Anthrahydrochinon und das Anthranol.

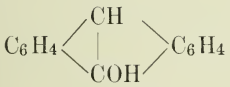


und

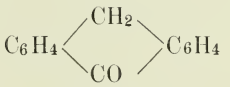


[1]) Ann. d. Chem. 292, 271.

Das erstere entsteht bei alkalischer Reduktion, ist alkalilöslich und wird bereits durch Luftsauerstoff sehr leicht wieder in Anthrachinon zurückverwandelt[1]). Das Anthranol entsteht dagegen hauptsächlich bei sauerer Reduktion und ist nicht so leicht oxydabel wie sein Vorläufer[2]). Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt (163—170°) und ist, selbst frisch dargestellt, in Alkali nur zum Teil kaltlöslich, nach längerem Aufbewahren überhaupt nicht mehr, jedoch in beiden Fällen leicht beim Erwärmen. Eine Erklärung hierfür liegt in dem Charakter der Verbindung, die in zwei desmotropen Formen aufzutreten vermag, einer pseudoaciden Form, wie sie in älteren Präparaten allein vorhanden ist, und einer alkalilöslichen Enolform, die bei frischen Präparaten in Mischung mit der Pseudosäure, dem Anthranon, vorliegt.



Anthranol



Anthranon.

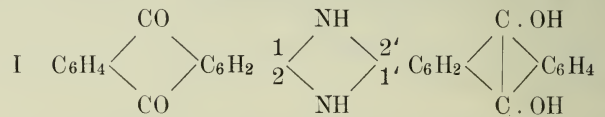
Analog ist der Reaktionsverlauf bei Indanthren. Mit Hydrosulfit und Kalilauge entsteht bei 60—70° ein blaulöslicher Körper, während bei stärkerem Erwärmen, besonders bei Zusatz von Zinkstaub eine braunlösliche Verbindung erhalten wird. Beide Körper, die als die Küpenprodukte des Indanthrens zu bezeichnen sind, werden durch Luftsauerstoff sofort wieder in den Farbstoff zurückverwandelt, zeigen also das Verhalten des Anthrahydrochinons. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen je nach der Reaktionstemperatur drei weitere Reduktionsprodukte: bei 110—115° ein in Substanz und in Lösung fuchsinroter Körper $C_{28}H_{16}O_2N_2$, bei 150—160° eine braune Verbindung $C_{28}H_{18}O_2N_2$, die nach ihrer Konstitution und ihrem Verhalten als Pseudosäuren dem Anthranon entsprechen, und schließlich bei 210—220° ein gelb- bis rötlichbrauner leicht und ohne Zersetzung sublimierender Körper $C_{28}H_{16}N_2$, der als das Anthracen, die Muttersubstanz des Indanthrens und über-

[1]) Graebe u. Liebermann Ann. d. Chem. 160, 126 (1871). Liebermann Ann. d. Chem. 212, 65 (1882).

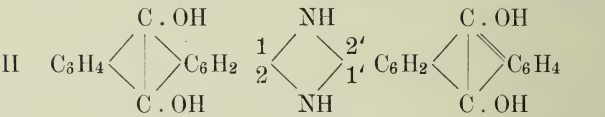
[2]) Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 6 (1882) Liebermann und Gimbel Berl. Ber. 20, 1854 (1887).

haupt aller Indanthrenabkömmlinge bezeichnet werden muß. Alle 3 sind an der Luft beständig.

Was die Konstitution der verschiedenen Reduktionskörper betrifft, so ist zunächst bezüglich der beiden dem Anthrahydrochinon entsprechenden Küpenprodukte, obwohl analytische Belege hierfür fehlen, aus dem sprungweisen Farbenwechsel als wahrscheinlich anzunehmen, daß zunächst einseitige Reduktion das blaulösliche (I) und dann weitere, beiderseitige Reduktion das zweite (II) Küpenprodukt liefert, das sich nun nach Verschwinden auch des zweiten Chinonchromophors braun löst.

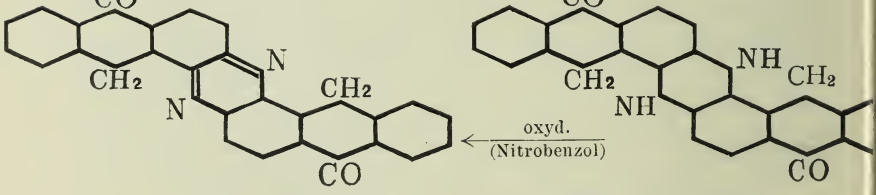
I 

N-Dihydro-1, 2, 2′ 1′-anthrachinon-anthrahydrochinonazin

II 

N-Dihydro-1, 2, 2′, 1′-anthrahydrochinazin.

Die zwei ersten durch Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen, dem Anthranon entsprechenden Verbindungen $C_{28}H_{16}O_2N_2$ und $C_{28}H_{18}O_2N_2$ verhalten sich zu einander wie Phenazin zu Hydrophenazin, und zwar läßt sich die zweite durch Oxydation mit siedendem Nitrobenzol[1]) sowie auch durch Erhitzen für sich auf 334 bis 344° (corr.) in die erste überführen. Dementsprechend ist also die erste fuchsinrote Verbindung $C_{28}H_{16}O_2N_2$ aufzufassen als Anthranonazin, die zweite, braune als N-Dihydroanthranonazin:

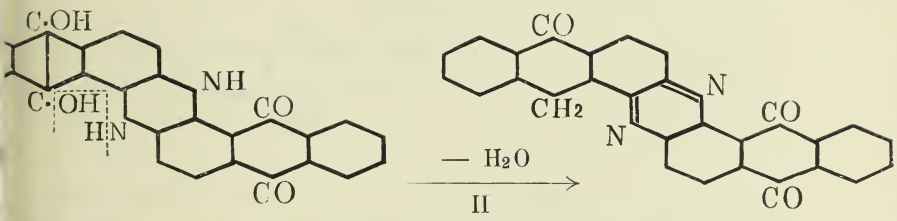


Anthranonazin. N-Dihydroanthranonazi

[1]) Siedendes Chinolin verändert es absolut nicht.

Keine der beiden Verbindungen vermag mit wässrigem Alkali Salze zu bilden, jedoch tritt ihr pseudoacider Charakter gegenüber alkoholischem Kali hervor, das sofort enolisierend einwirkt und dann mit Anthranonazin ein blaulösliches, mit N-Dihydroanthranonazin ein braunlösliches Salz bildet. Bei der Aufstellung obiger Formel ist allerdings die Annahme der Stellung der Metylen- und Carbonylgruppen willkürlich und nur durch Wahrscheinlichkeitsgründe veranlaßt, da zuverläßige Anhaltspunkte bisher noch nicht gewonnen werden konnten.

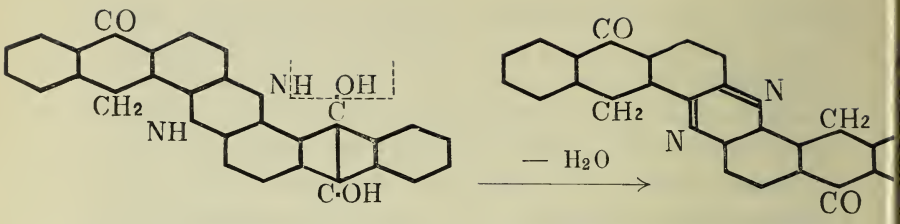
Auffällig bei diesem Reduktionsverlauf ist die Entstehung des Anthranonazins als Zwischenprodukt in der Umwandlung des Indanthrens, also eines Dihydroazins, in das N-Dihydroanthranonazin, was darauf schließen läßt, daß bei der Reduktion unfaßbare Zwischenprodukte vom Azintypus als Vorläufer auftreten. Es liegt nun die Annahme nahe, daß hierbei die sehr unbeständigen Küpenprodukte eine Rolle spielen, so daß folgender Vorgang bei der Reduktion wahrscheinlich wird: Zunächst entsteht das Küpenprodukt I, das N-Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazin, das — analog der Bildung des Parafuchsins aus dem Pararosanilin — durch intramolekulare Wasserabspaltung zwischen einer Hydroxylgruppe und einem der Imidwasserstoffe — gleichgültig ob dem ortho- oder para- ständigen — sowie darauf folgende Umlagerung zweier Wasserstoffatome in Anthrachinonanthranonazin (II) übergeht:



- Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazin.

Antrachinonanthranonazin.

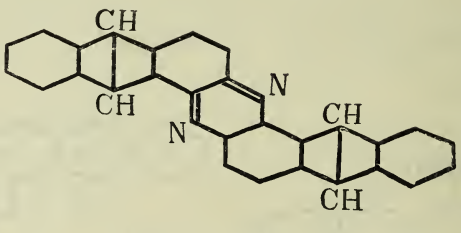
An letzterem geht dann die Reduktion weiter zu der entsprechenden Dihydroverbindung, bei der sich derselbe Vorgang wiederholt und dadurch zum Anthranonazin führt.



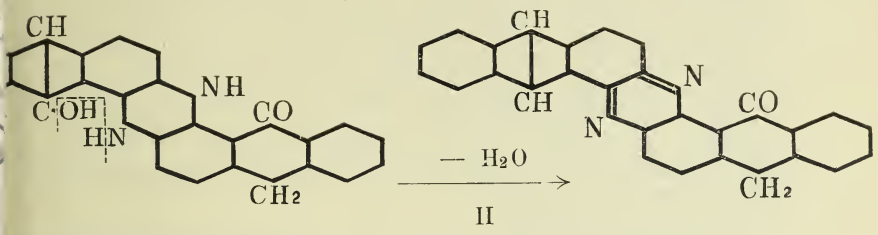
N - Dihydroanthranonanthrahydrochinonazin

Anthranonazin

Das Anthranonazin gibt bei weiterer Reduktion (150—160°) in glatter Reaktion das zweite Jodwasserstoffreduktionsprodukt, das N - Dihydroanthranonazin, das dann schließlich in das dritte $C_{28}H_{16}N_2$ das Anthracen des Indanthrens, übergeht und mit diesem wohl durch einen dem eben geschilderten Reduktionsverlauf zwischen Indanthren und Anthranonazin ganz analogen in Verbindung steht. Dieser dritte, außerordentlich beständige und wohl charakterisierte Körper entsteht auch bei der Zinkstaubdestillation des Indanthrens und seiner Derivate, er bildet die Muttersubstanz derselben und ist zu bezeichnen als das 1, 2, 2′, 1′ - Anthrazin.

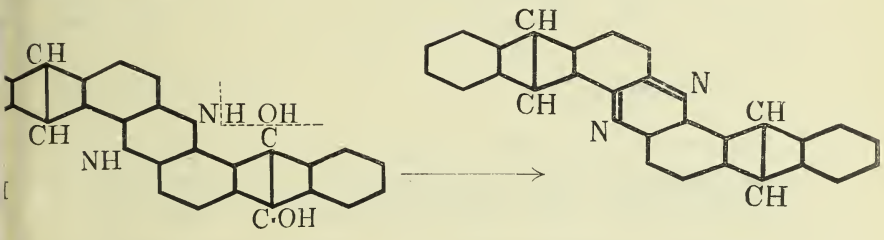


Die Bildung desselben aus dem N - Dihydroanthranonazin in der oben angedeuteten Weise ist leicht verständlich, wenn die naheliegende Annahme gemacht wird, daß dieses bei der hohen Reaktionstemperatur (210—220°) z. T. halbseitig enolisiert ist, also als N - Dihydroanthranolanthranonazin vorliegt. Dieses (I) würde dann durch Wasserabspaltung und Wanderung zweier Wasserstoffe das Anthracenanthranonazin (II) liefern,



Dihydroanthranonanthranonazin — Anthracenanthranonazin

das dann nach Reduktion zu der entsprechenden Dihydroverbindung und Enolisierung zum N - Dihydroanthracenanthranolazin (III) durch Wiederholung desselben Prozesses in Anthrazin übergeht.



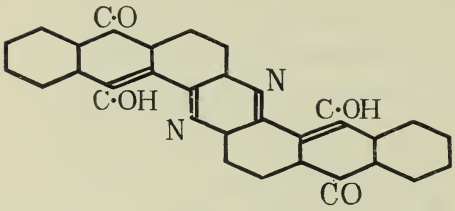
Dihydroanthracenanthranolazin. — Anthrazin.

Die drei Jodwasserstoffreduktionsprodukte: Anthranonazin, N - Dihydroanthranonazin und Anthrazin lassen sich umgekehrt auch wieder durch Oxydation in Indanthren überführen, jedoch im Gegensatz zu den beiden Küpenprodukten bedeutend schwerer als diese, bei denen bereits der Luftsauerstoff für diesen Zweck genügt. Die Überführung ist hier vielmehr nur möglich durch Oxydation zum Anthrachinonazin und Reduktion des letzteren zum Indanthren.

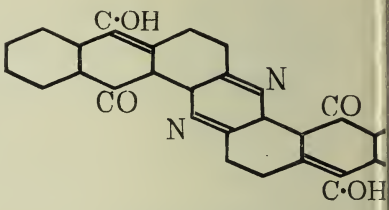
Alle bisher aufgeführten Reaktionen und Eigenschaften des Indanthrens lassen sich bequem und zwanglos durch die oben angenommene Dihydroazinformel erklären und bilden also umgekehrt eine ausreichende Rechtfertigung für ihre Aufstellung und Gültigkeit. Da sie jedoch nicht ohne weiteres eine hinreichende Erklärung bietet einerseits für die leichte Reduzierbarkeit des

grüngelben Oxydationsproduktes, anderseits für die außerordentliche Beständigkeit und die tiefblaue Farbe des zu ersterem, chemisch betrachtet, gewissermaßen in der Beziehung eines Leukokörpers stehenden Farbstoffes selbst, so dürfte es nötig erscheinen, noch einige andere, mögliche Formeln in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen und sie auf ihren Wert und ihre Berechtigung zu prüfen.

In Betracht kommen hierbei zunächst folgende zwei Formeln von chinoïdem Enolcharakter,



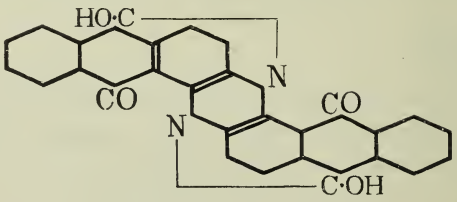
orthochinoïde Form



para-chinoïde Form

die jedoch sofort insofern versagen, als sie eine Alkalilöslichkeit des Indanthrens bedingen würden, wie sie tatsächlich nicht vorhanden ist. Eine Reaktionsfähigkeit mit Alkali tritt nur hervor in der Eigenschaft des Farbstoffes, durch Dämpfen bei Gegenwart von Alkali direkt auf Baumwollfaser anzufärben[1]), eine Reaktion, die auch Indigo beim Alkalidruck zeigt und hier wie dort in der Reduktionswirkung der pflanzlichen Faser ihre Erklärung findet.

Eine dritte Formel wäre folgende, in der statt parachinoïder Bindungen solche außerhalb der Kerne auftreten, wie sie zuerst in den Triphenylmethanfarbstoffen angenommen wurden.



[1]) D.R.P. 132 402.

Diese Formel enthält zwei kombinierte Dihydropyridinkerne und zugleich zwei Tetrahydropyridinkerne, was voraussetzen müßte, daß auch bei deren Ausgangskörper, dem Amidoanthrachinon eine Neigung zur Bildung derartiger Hydropyridinkerne zu beobachten wäre. Dies ist nun nicht der Fall, denn letzteres verhält sich durchaus wie ein Amidokörper, läßt sich also z. B. leicht diazotieren. Also auch diese Formel erscheint nicht weiter von wesentlichem Wert, wenn sich auch die meisten übrigen Erscheinungen, wie das Unvermögen des Indanthrens, mit Alkalien Salze zu bilden, wie auch seine Bildungsweise durch sie erklären lassen.

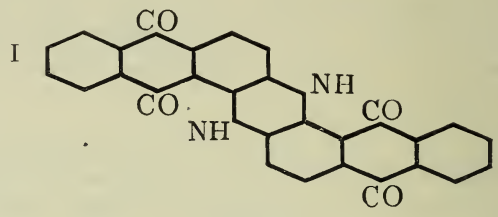
Es liegen nun noch weitere Strukturformeln im Bereiche der Möglichkeit, z. B. ließen sich Formeln mit chinydron- oder betaïnartigen Bindungen aufstellen. Dieselben erweisen sich jedoch als durchaus gezwungen und unnatürlich und vermögen nicht, auch nur einem Teile der Erscheinungen gerecht zu werden.

2. Konstitution und Beständigkeit des Indanthrens.

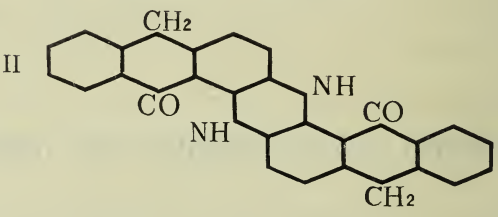
Da wie oben ausgeführt wurde, die aufgestellte Dihydroazinformel des Farbstoffes als die einzige, wirklich diskutable erscheint, jedoch mit seiner auffallenden Beständigkeit nach dem allgemeinen Verhalten der Hydroazine scheinbar im Widerspruch steht, so liegt die Vermutung nahe, daß diese auf Konstitutionseigentümlichkeiten zurückzuführen sei, die in ihrer Wirkungsweise nach dieser Richtung hin bisher unbekannt oder wenig beachtet waren.

Einen Fingerzeig für die Erklärung dieses Verhaltens liefert dasjenige der Jodwasserstoffreduktionsprodukte, des Dihydroanthranonazins und des Anthranonazins, das gerade umgekehrt ist, wie dasjenige des Farbstoffes selbst, des Dihydroanthrachinonazins (I), und seines grüngelben Oxydationsproduktes, des Anthrachinonazins. Das Dihydroanthranonazin (II) wird durch bloßes Erhitzen auf 334—344°, sowie durch Oxydation mit siedendem Nitrobenzol in das Anthranonazin übergeführt, während gerade

umgekehrt das Dihydroanthrachinonazin, das Indanthren, gebildet wird durch bloßes Erhitzen — infolge Autoreduktion — des Anthrachinonazins auf 385—425° oder durch Reduktion desselben mit siedendem Nitrobenzol. Hieraus geht hervor, daß die Haftfestigkeit des Imidwasserstoffes beim N-Dihydroanthranonazin bedeutend geringer ist als beim Indanthren. Bei der Betrachtung nun der beiden Formeln



Indanthren



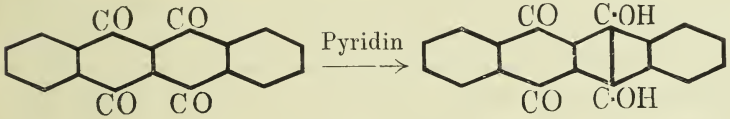
N - Dihydroanthranonazin.

tritt sofort der Unterschied in der Substitution an den Mesokohlenstoffatomen der Anthracenkerne hervor. Das Indanthren enthält 4 Carbonylgruppen, das N-Dihydroanthranonazin dagegen nur 2, und es erscheint darnach unzweifelhaft, dass der Abfall in der Haftintensität der Imidwasserstoffe der Abnahme in der Zahl der — negativen — Carbonylgruppen parallel geht. Eine Bestätigung und allgemeinere Bedeutung erhält diese Erscheinung durch die Tatsache, daß ein weiterer Eintritt von negativen Elementen oder Gruppen in die Molekel die Haftfestigkeit der Imidwasserstoffe, also damit die Beständigkeit des Körpers noch erhöht, ein Eintritt von positiven Gruppen sie dagegen nicht unwesentlich abschwächt. So wirkt Hypochloritlösung auf halogensubstituiertes Indanthren in der Kälte nicht ein, auf Indanthren selbst dagegen sofort unter Bildung des bereits erwähnten, tief-

grünen Azhydrins[1]). Andererseits werden Amido- und Anilido-Indanthren noch leichter angegriffen als Indanthren[2]).

Es dürfte hiernach also die obige Annahme als gerechtfertigt erscheinen, daß die außerordentlich große Beständigkeit des Indanthrens gegenüber dem Hydrophenazin, als dessen Diphtalylderivat es aufgefaßt werden kann, durch das Vorhandensein der vier negativen Carbonylgruppen in den ortho-para-Stellungen zu den Azinstickstoffen bedingt ist.

Einige, wenn auch nicht viele anologe Erscheinungen treten auch in anderen Körperklassen hervor und zwar in ausgezeichneter Weise besonders auf dem Hydrochinongebiet. So lassen sich z. B. Mono- und Dinitrohydrochinon nicht wie das Hydrochinon selbst zu den entsprechenden Chinonen oxydieren[3]), haben also durch die negative Nitrogruppe eine erhöhte Beständigkeit erhalten. Eine große Neigung zur Wasserstoffaufnahme finden wir beim Naphtacendichinon, das bereits durch siedendes Pyridin zu Dioxynaphtacenchinon reduziert wird[4]).



Analog liefern Polyoxyanthradichinone durch Reduktion Polyoxyanthrachinone — das Chinon des Alizarinpentacyanins geht

---

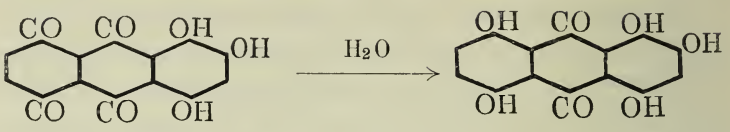
[1]) Analoge Beobachtungen hat, nach einer brieflichen Mitteilung an Herrn Prof. Scholl, Kehrmann an nitrosubstituierten Azinen gemacht, bei denen er feststellte, daß sie im Gegensatz zu den nicht oder nicht negativ substituierten Verbindungen luftbeständig sind.

[2]) Derartige vergleichende Versuche werden sehr bequem an Baumwollstreifen gemacht, die mit der betreffenden Verbindung gefärbt sind.

[3]) Nietzki, Ann. d. Chem. 215, 145 (1882); Elbs. Journ. f. prakt. Chem. 48, 181 (1893). Kommt es nur auf Reaktionsanaloga an für den Übergang von Anthrachinonazin in Indathren, so sind dieselben schon beim Benzochinon und Hydrochinon zu finden. Chinon wird, für sich auf 160° oder mit Wasser auf 100° erhitzt, (Scheid, Ann. d. Chemie 218, 227 (1883) sehr leicht mit wässeriger Natriumacetatlösung beim Erwärmen (Hesse, Ann. d. Chemie 220, 367 (1883) in Chinhydron und Hydrochinon übergeführt. Beim längeren Stehen mit verdünntem Alkohol an der Sonne wird es völlig in Hydrochinon verwandelt (Ciamician, Gazz. chim. 16, 111, (1887).

[4]) Deichler und Weitzmann Berl. Ber. 36, 727 (1903).

z. B. schon durch bloßes Erhitzen mit Wasser oder Säuren in das Alizarinpentacyanin über[1]),



und die hierher gehörigen, sulfierten und nitrierten Dichinone sogar bereits beim Stehen ihrer wässerigen Lösungen in die entsprechenden Sulfosäuren und Nitroderivate.[2])

Es findet sich hier also eine auffallende Beständigkeit der Oxychinone, namentlich beim Dioxynaphtacenchinon, gegenüber oxydierenden Einflüssen, verglichen mit der Unbeständigkeit und Sauerstoffempfindlichkeit des Hydrochinons und des Anthrahydrochinons. Das ganze Verhalten dieser Körper entspricht vollkommen dem des N - Dihydroanthrachinons, des Indanthrens, in der Klasse der Azine als eines enorm beständigen Hydroazins im Vergleich mit dem sauerstoffempfindlichen Hydrophenazin. Der Widerspruch zwischen der Konstitution des Indanthrens als eines Hydroazins und seiner außerordentlichen Beständigkeit ist also nur ein scheinbarer, vielmehr ist diese tatsächlich nur eine Bestätigung für die Regel, daß gewisse chinoïde Gebilde durch Eintritt von negativen Radikalen, besonders natürlich durch eine solche Anhäufung derselben wie beim Indanthren, das Bestreben gewinnen, zur Bildung von Hydroverbindungen Wasserstoff aufzunehmen und mit großer Haftenergie an sich zu fesseln.[3])

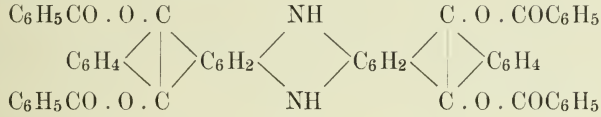
---

[1]) Gnehm., die Anthraeenfarbstoffe S. 71 (1897); Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. D. R. P. 66153, 66418, 68113, 68123 und 69933.

[2]) D. R. P. 69934, 70782.

[3]) Hiermit stehen die Anschauungen im Einklang, die Kehrmann ((Berl. Ber. 31, 977 (1898); 33, 395 (1900)) entwickelt hat, über die wechselseitige Einwirkung (Oxydation und Reduktion) der Chinone und Hydrochinone als Ursache des Platzwechsels der orthochinoïden Doppelbindungen in Azoniumkörpern, die als durch Azinstickstoffe vermittelte Kombinationen von Chinon- und Hydrochinonkernen aufgefaßt werden können. Nach Kehrmann ist die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, um so größer, je näher sie dem Anfangsglied der homologen Reihe stehen und je negativere Substituenten sie enthalten, während umgekehrt die Oxydierbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekulargröße, als auch mit der Anhäufung positiver Substituenten (besser: Amido- und Hydroxylgruppen) zunimmt. Vergleiche Roscoe und Schorlemmer, Lehrb. d Chemie VII 1100 (1899).

Auf letztere durch die Gegenwart der 4 Carbonyle bedingte Eigenschaft des Farbstoffes dürfte es auch zurückzuführen sein, daß es bisher nicht gelang, die Imidwasserstoffe durch Säureradikale zu ersetzen. Die vielfachen auf diesen Zweck gerichteten Versuche führten vielmehr nur zu einem an den Mesokohlenstoffatomen der Anthrachinonkerne substituierten Körper, in dem daher auch Farbstoffcharakter nicht vorhanden ist. Die Behandlung des Indanthrens mit Benzoylchlorid in siedendem Chinolin liefert nämlich eine Benzoylverbindung, die nach den bisherigen Ergebnissen der Untersuchungen das in Lösungen prächtig gelbgrün fluoreszierende Tetrabenzoylderivat des N-Dihydroanthrahydrochinons darstellt,



einen Körper also, dem die Chinonkerne und damit auch die Chromophore fehlen, der jedoch infolge der Anwesenheit der 4 Säureradikale seine Haftintensität für die Imidwasserstoffe behalten hat.

Eine ähnliche Beobachtung haben Ulffers und von Janson[1]) bei der Acylierung von aromatischen Aminen gemacht, die durch negative Substituenten erschwert wird und zwar durch orthoständige mehr als durch para-ständige. Über die Acylierung negativ substituierter Dihydrophenazine waren in der Literatur keine Angaben zu finden, wohl dagegen über diejenige von negativ substituierten Diphenylaminen, zu denen ja auch Indanthren gezählt werden kann, und zwar bemerkt Lellmann[2]), daß auf o-Dinitrodiphenylamin Benzoylchlorid erst bei einer Temperatur von 250° einwirkt und daß es nicht gelang, aus dem so erhaltenen Reaktionsprodukt einen reinen Benzoylkörper zu isolieren. Diese Tatsachen weisen auf einen außerordentlich starken Einfluß der negativen Substituenten in Ortho-Stellung zur Amidogruppe hin und erinnern dadurch auch an die von Claus und Beysen[3]) gemachte Beobachtung, daß Ortho-Nitro-

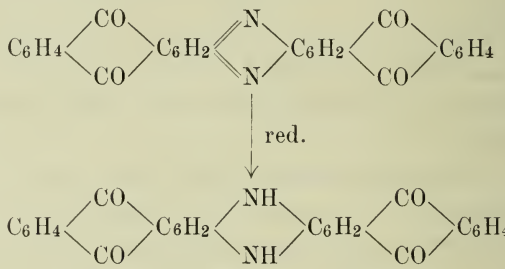
[1]) Berl. Ber. 27, 93 (1894).
[2]) Berl. Ber. 15, 829 (1882).
[3]) Ann. d. Chem. 266, 244 (1891) vergl. Bülow Berl. Ber. 29, 2284 (1896).

derivate aromatischer Amine nicht ohne weiteres nach den üblichen Methoden diazotiert werden können.

3. Konstitution und Farbe des Indanthrens.

Was die Beziehung der tiefblauen Farbe des Indanthrens zu seiner Dihydroformel betrifft, so zeigt es sich, daß auch hier der Widerspruch, der zwischen der Formel und der für ein blaues Dihydroazin im Gegensatz zu seinem grüngelben Stammkörper auffällig dunkeln Farbe liegt, nur ein scheinbarer ist, und daß der Schluß Kauflers[1]), derselbe mache die Annahme der Dihydroformel unmöglich, zum mindestens übereilt war.

Die Veränderung des Molekelkomplexes bei der Reduktion des Anthrachinonazins zum Indanthren



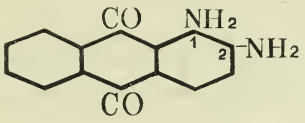
besteht in dem Übergang des, wie die Azoniumgruppe der Saffranine, als Chromophor zu betrachtenden Azinringes in den Hydroazinring, der keine Chromophoreigenschaften mehr besitzt, dagegen 2 sekundäre Amidogruppen enthält. Es bleiben also bei dieser Reaktion die beiden Chinonchromophore erhalten, während der Azinchromophor in zwei starke, weil hochsubstituierte, und an einer Ringbildung beteiligte auxochrome Gruppen[2]) übergeht. Es liegt also kein Grund vor, eine Vertiefung der Farbe bei diesem Reduktionsvorgang für unwahrscheinlich zu erklären, und es erübrigt nur noch, die Frage nach der Entstehung gerade des blauen Farbtons zu betrachten. Die Beantwortung derselben

---

[1]) Berl. Ber. 36, 930 (1903).

[2]) Daß die Imidgruppe, wenn an einer Ringbildung beteiligt, besonders stark auxochrom wirkt, beweist das Verhalten des Indigo.

erscheint durch eine Beobachtung Pergers[1]) gegeben, der durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin einen dunkelblauen, dem Indigo ähnlichen Körper erhalten und als 1, 2 - Diamido-anthrachinon



charakterisiert hat. Die Richtigkeit dieses Befundes vorausgesetzt, erklärt sich die Farbe des Indanthrens von selbst, da es als ein durch den zweiwertigen Anthrachinonrest substituiertes 1, 2 - Diamidoanthrachinon aufgefaßt werden kann.

Für die Möglichkeit einer Vertiefung der Farbe bei Reduktionsvorgängen lassen sich eine ganze Anzahl von Beispielen beibringen, von denen im folgenden einige angeführt seien:

Nitrochinon[2]) ist goldgelb, Nitrohydrochinon[3]) rotgefärbt. 1, 2 - Dioxydichinoyl (Rhodizonsäure)[4]) das vielleicht durch Hydratisierung farblos ist, zeigt an seinen Salzen rote Farbe, das blauschwarze Tetraoxchinon[5]) ist jedoch in seinen Salzen fast schwarz. Naphtacendichinon[6]) ist lederbraun, Dioxynaphtacendichinon[7]) rubinrot.

2, 4, 6 - Trinitrohydrazobenzol hat dieselbe dunkelrote Farbe wie 2, 4, 6 - Trinitroazobenzol[8]). 4 - Chlor - 2, 4 - Dinitroazobenzol erscheint rötlich, seine Hydroverbindung blutrot[9]).

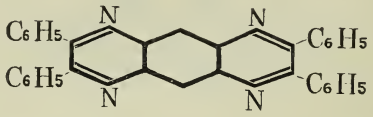
Nitrophenazin[10]) ist gelbgrün, das Dinitrodihydrophenazin, — dasselbe kann hier wohl zum Vergleich dienen, da das Mononitrodihydrophenazin nicht bekannt ist, — dagegen blau-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 18, 133 (1873).
[2]) Friedländer B. Ber. 28, 1387 (1895).
[3]) Elbs Journ. für prakt. Chem. (2) 48, 179 (1893).
[4]) Nietzki Benkiser B. Ber. 18, 513 (1885).
[5]) Lerch, Ann. d. Chem. 124, 28 (1862).
[6]) Gabriel, Leopold Berl. Ber. 31, 1279 (1898); Deichler u. Weitzmann Berl. Ber. 36, 727 (1903).
[7]) Deichler u. Weitzmann ibidem.
[8]) E. Fischer Ann. d. Chem. 190, 132 (1878); 253, 2 (1889).
[9]) Willgerodt u. Böhm Journ. f. prakt. Chem. (2) 43 400.
[10]) Claus, Berl. Ber. 8, 39 (1875).

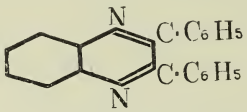
violett. Dieselbe Farbe zeigt das am Stickstoff methylierte Dinitrodihydrophenazin, während die entsprechende Äthylverbindung in seiner Farbe an sublimierten Indigo erinnert[1]).

Das Tetraphenylbenzodipyrazin

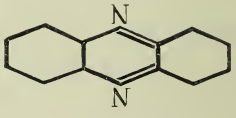


wird durch Reduktion in einen blauen Farbstoff übergeführt, der bei der Oxydation wieder das gelbe Dipyrazin regeneriert[2]). Ebenso sind bei den aromatisch substituierten Chinoxalinen die von ihnen derivierenden 1, 2 - Dihydroverbindungen im allgemeinen dunkler gefärbt als die entsprechenden Stammkörper[3]).

Diese Chinoxaline enthalten nicht wie die Phenazine einen chinoïden Azinchromophor,

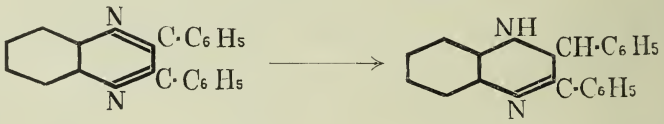


2 . 3 - Diphenylchinoxalin



Phenazin

sondern statt dessen 2 Ketimingruppen, die ebenfalls Chromophorcharakter besitzen. In den 1, 2 - Dihydrochinoxalinen ist nun an die Stelle eines dieser Chromophore eine auxochrome, sekundäre Amidogruppe getreten:



2, 3 - Diphenylchinoxalin

1, 2 - Dihydro-2, 3 - Diphenylchinoxalin

---

[1]) Kehrmann u. Messinger Berl. Ber. 26, 2374 (1893) die Angabe über die Farbe des Dinitrodihydrophenazins rührt von einer privaten Mitteilung des Herrn Kehrmann an Herrn Prof. Scholl her.

[2]) Nietzki Chem. d. org. Farbst. 4. Aufl. S. 247 (1901) Nietzki und Müller Berl. Ber. 22, 444 (1898).

[3]) O. Fischer Ber. 24, 719 (1891), Hintzberg und König Berl. Ber. 27, 2181 (1894).

Sie entstehen aus o-Phenylendiamin und Benzoïnen und zeigen auch den Typus der letzteren.

Auch der mit starker Farbenvertiefung verbundene Übergang der Chinone in Chinhydrone ist hier als treffendes Beispiel für diese Art von Erscheinungen zu erwähnen.

Treten bei einem Reduktionsvorgang diese Übergänge von einer oder mehreren chromophoren Gruppen in auxochrome nicht ein, so entstehen wirkliche Leukokörper, insbesondere auf dem Gebiete der Azine.

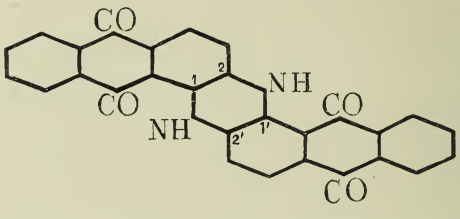
Eine wohlberechtigte Schlußfolgerung aus allen diesen Erscheinungen ist daher der Satz: „Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, so reduziert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein."

Die außerordentlich starke Vertiefung der Farbe des gelbgrünen Anthrachinonazins durch Reduktion in das tiefblaue Indanthren ist also ohne weiteres erklärlich durch die Entstehung zweier stark auxochromer, sekundärer Amidogruppen aus einem der drei Chromophore des Stammkörpers, während die Bildung gerade des blauen Farbtones, wie oben ausgeführt wurde, ausreichende Erklärung findet durch den genetischen Zusammenhang des Indanthrens mit dem Pergerschen blauen 1, 2-Diamidoanthrachinon.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung und Eigenschaften des Indanthrens.

(N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachinonazin.)



Das zu den Untersuchungen verwendete Indanthren wurde von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellt.

Über die Darstellung sei nach Angabe der Patentschriften[1]) kurz folgendes erwähnt:

Beim Schmelzen von β-Amidoanthrachinon mit Kali entstehen je nach Temperatur und den übrigen Bedingungen verschiedene Produkte. Beim Schmelzen zwischen 200—300°) bildet sich vorwiegend das wasserlösliche Kaliumsalz der blauen Hydroverbindung des Indanthrens, das beim Lösen im Wasser durch Einwirkung des Luftsauerstoffs schnell den blauen Farbstoff abscheidet. Gleichzeitig entsteht jedoch, falls das Kali bei etwas niedrigerer Temperatur, 150—200°, zur Verwendung kommt, Alizarin, dessen Bildung unter diesen Bedingungen bereits von Liebermann beobachtet wurde, während beim Steigen

---

[1]) Die von dem Entdecker in den Patentschriften der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik gemachten Angaben über die Bildung, das Verhalten und die aus letzterem hergeleiteten Mutmaßungen über die Konstitution des Indanthrens sind niedergelegt in folgenden Reichspatenten: Darstellung von Indanthren D.R.P. 129 845; Zusätze 129 846, 129 847, 129 848, 135 407, 135 408, Darstellung einer Mischung von Indanthren mit Flavanthren D.R.P. 139 633, Zusatzanmeldung B 32 215. Darstellung von Bromindanthren D.R.P. 138 167. Färbeverfahren D.R.P. 139 834, Zusatzanmeldung B. 31 534. Druckverfahren D.R.P. 132 402, 140 573.

der Temperatur über 300° ein braunes, alkalilösliches Produkt gebildet wird. Beide Beimengungen sind infolge ihrer Alkalilöslichkeit von dem völlig unlöslichen Indanthren sehr leicht zu trennen.

Das wie beschrieben erhaltene Produkt besteht nun aus einem Gemisch von zwei blauen Farbstoffen —, dem Indanthren A (dem eigentlichen Indanthren), und dem für Färbezwecke wertlosen Indanthren B. Ersteres ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich, ebenso auch das Alkalisalz seiner Hydroverbindung in Wasser, wodurch eine Trennung beider Farbstoffe leicht möglich wird, die sich übrigens auch durch die Farbe ihrer Hydroverbindungen, — die von A ist blau, jene von B dagegen braun, — unterscheiden.

Der Quantität nach entsteht in der Schmelze vorwiegend Indanthren A, falls bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (reichlichem Luftzutritt oder Salpeter) gearbeitet wird, dagegen vorwiegend B bei niedriger Temperatur und Anwesenheit von Reduktionsmitteln. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn man Amidoanthrachinon mit alkoholischem Kali auf 140—150° erhitzt.

Man trägt also jetzt zur Darstellung von Indanthren A das Amidoanthrachinon (100 gr.) bei 200° in ein geschmolzenes Gemisch von Kali (500 gr.) und Salpeter (20 gr.) ein und erhöht dann die Temperatur während einer $^1/_2$ Stunde auf 250°, worauf durch Eintragen der Schmelze in Wasser und Aufkochen der Farbstoff abgeschieden wird.

Die Reinigung dieses technischen Produktes von geringen Mengen beigemischten Indanthrens B gelingt auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Hydroverbindungen in alkalischem Wasser. Man löst in alkalischer Hydrosulfitlösung von mäßiger Konzentration bei 60—70° auf und filtriert nach dem Erkalten das in kupferglänzenden Nädelchen ausgeschiedene Natriumsalz der Hydroverbindung des Indanthrens A ab, löst dieses dann wieder in heißem Wasser und scheidet schließlich aus der noch warmen Lösung durch Einleiten von Luft technisch reines Indanthren als metallglänzendes Pulver ab.

Aus der ersten, alkalischen, braunroten Mutterlauge kann das Indanthren B gleichfalls durch Einleiten von Luft in blauen Flocken ausgeschieden werden.

Das Indanthren, — als solches kurzweg wird künftig stets das Indanthren A bezeichnet werden, — ist außerordentlich schwerlöslich in den meisten der gebräuchlichen, organischen Lösungsmittel. Erst die höhersiedenden lösen es in merkbarer Menge auf, so Anilin und Nitrobenzol mit grünblauer Farbe (1 Th. in ca. 5000 Th. des letzteren), Chinolin (S. P. 236°) schon etwas leichter mit blauer Farbe (1 : 500). Letzteres wurde demnach zum Krystallisieren des Farbstoffes benutzt, und dieser daraus in blauen, in auffallendem Licht kupferglänzenden, häufig wimperartig gebogenen Nädelchen erhalten, die in ihrem Äußeren an reinen Indigo erinnerten. Die Lösungen fluorescieren auch in starker Verdünnung nicht. Beim Erhitzen der Substanz sublimiert sie zum Teil an die Oberfläche in Form eines Pelzes der charakteristisch gebogenen Nadeln, und zwar ohne vorher zu schmelzen; erst zwischen 470° und 500° (corr.) zersetzt sie sich unter Verkohlung.

Zur Analyse wurde der Farbstoff aus frisch destilliertem Chinolin umkrystallisiert und bei ca. 235° getrocknet. Um gute Ausbeuten zu erhalten, muß hierbei mit dem Lösungsmittel lange im Sieden gehalten und nicht mehr Substanz verwendet werden, als zur Lösung gelangen kann.

0,1523 gr. Subst.: 0,4233 gr. CO_2, 0,0457 gr. H_2O
0,1580 „ „ 0,4388 „ „ 0,0482 „ „
0,1748 „ „ 9,8 ccm N (17° u. 742 mm) [1])
0,1885 „ „ 10,8 „ „ (20° u. 750 mm)

$C_{28}H_{14}O_4N_2$
442

Ber: C. 76,02 H: 3,17 N: 6,33
Gef: „ 75,80; 75,74 H: 3,33; 3,39 N: 6,44; 6,47.

---

[1]) Es empfiehlt sich bei allen Stickstoffbestimmungen von Indanthren und seinen Derivaten die Substanz sehr sorgfältig mit dem Kupferoxyd zu verreiben und zu mischen, da diese Substanzen schwer verbrennen und außerordentlich fest backende Kohlen bilden, die den Stickstoff hartnäckig festhalten.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts von Indanthren nach der Siedemethode mußte ich zunächst die molekulare Siedepunktserhöhung K des Chinolins bestimmen, das hierbei alleine als Lösungsmittel in Betracht kam, da alle niedriger siedenden Solventien zu wenig Indanthren zu lösen im Stande waren. Zu dem Zweck reinigte ich das Chinolin in folgender Weise:

2 Gewichtsteile reines, synthetisches, frisch destilliertes Chinolin wurden in 15 Gewichtsteilen absolutem Alkohol gelöst und mit 0,9 Volumteilen konzentr. Schwefelsäure versetzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von Chinolinsulfat wurden abgesaugt, einmal mit absolutem Alkohol gedeckt und an der Luft getrocknet. Aus dem wieder in Wasser gelösten Sulfat wurde dann die freie Base durch Ätzalkali abgeschieden, mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers zweimal rektifiziert. Das hierdurch wasserhell erhaltene Chinolin wurde alsdann, weil hygroskopisch, in gut schließenden Flaschen über etwas Ätzkali aufbewahrt. Da es sich zeigte, daß auch dieses gereinigte Chinolin sich bei längerem Kochen etwas dunkler färbte, wurde diese Reinigung durch Fällung als Sulfat noch einmal in gleicher Weise wiederholt. Das so gewonnene Chinolin blieb nun auch nach 10stündigem Sieden farblos, ebenso bei mehr als einjährigem Aufbewahren im Dunkeln. Bei der zweiten und späteren Molekulargewichtsbestimmungen wurde ausschließlich dieses verwendet.

Der Porzellanmantel und die aus ihm hervorragenden Teile des Beckmannschen Siedegefäßes mußten mit Asbestpappe und -wolle umkleidet werden, da sonst keine konstanten Einstellungen zu erreichen waren. Als wesentlich für einen glatten Verlauf der Versuche ist besonders darauf zu achten, daß sämtliche Teile des Siedegefäßes sowie die Granaten bezw. Platintetraëder gut gereinigt und getrocknet zur Verwendung kommen, da auch die geringsten Spuren Feuchtigkeit im Chinolin ein scharfes Einstellen, das an und für sich schon sehr lange — ca. 4—6 Stunden — dauert, unmöglich machen. Vorsichts-

halber wurde auch der Rückflußkühler des Siedegefäßes mit einem Chlorcalciumröhrchen verschlossen.

Wegen des hohen Siedepunktes von 238° (760 mm) konnten für die Bestimmungen der Konstante nur Substanzen in Frage kommen, die gegen 400° und darüber sieden.

I. Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ - 208 Sdp. oberhalb 360°

0,4620 gr. erhöhten d. Sdp. v. 16.67 gr. Ch. um 0,710° K : 55,2

0,7485 gr. erhöhten d. Sdp. v. 16,67 gr. Ch. um 1,132° K : 54,3

1,0790 gr. erhöhten d. Sdp. v. 16,67 gr. Ch. um 1,634° K : 54,4

II. Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ - 208 Sdp. 384°

0,2055 gr. erhöhten d. Sdp. v. 19,40 gr. Chinol. um 0,288° — K : 58,7

0,4790 gr. erhöhten d. Sdp. v. 19,40 gr. Chinol. um 0,661° K : 57,8

0,7695 gr. erhöhten d. Sdp. v. 19,40 gr. Chinol. um 1,067° K : 58,1

III. 2 - Amidoanthrachinon $C_{14}H_9O_2N_2 = 223$

0,3070 gr. erhöhten d. Sdp. v. 22,37 gr. Chinol. um 0,376° K : 63,5

0,5053 gr. erhöhten d. Sdp. v. 22,37 gr. Chinol. um 0,636° K : 65,3

0,8353 gr. erhöhten d. Sdp. v. 22,37 gr. Chinol. um 1,012° K : 62,8

IV. 1, 5 - Diamidoanthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = 238$

0,1820 gr. erhöhten d. Sdp. v. 20,07 gr. Chinol. um 0,209° K : 56,9

0,4295 gr. erhöhten d. Sdp. v. 20,07 gr. Chinol. um 0,545° K : 62,9

0,6579 gr. erhöhten d. Sdp. v. 20,07 gr. Chinol. um 0,767° K : 57,8

V. Indigo $C_{16}H_{10}O_2N_2$ = 262

0,1345 gr. erhöhten d. Sdp. v. 18,15 gr. Chinol. um 0,153° K : 56,1

0,3055[1]) gr. erhöhten d. Sdp. v. 18,15 gr. Chinol. um 0,338° K : 54,5

Mittelwert für K : 58,4

Molekulargewicht des Indanthrens in Chinolin K : 58,4

0,0297 gr. erhöhten d. Sdp. v. 22,62 gr. Chinol. um 0,022° M : 353,2

0,0659 gr. erhöhten d. Sdp. v. 23,44 gr. Chinol. um 0,040° M : 415,8

$C_{28}H_{14}O_4N_2$ Ber. 442 Gef. Mittelwert M : 384,5

Bei den Berechnungen wurden von der angewandten Menge Chinolin statt wie üblich 0,15 bis 0,2 gr. : 0,3 gr. in Abzug gebracht, da der Kork bei der erst nach mehreren Stunden erreichten Siedepunktskonstanz des reinen Lösungsmittels ca. 0,2 gr. desselben aufgenommen hatte. — Die abgelesenen Temperaturerhöhungen wurden durch Multiplikation mit 1,054, dem Gradwert des Thermometers bei 238°, korrigiert[2]).

Diese Molekulargewichtsbestimmung des Indanthrens ist durch die außerordentlich geringe Löslichkeit desselben auch in siedendem Chinolin sehr erschwert, sodaß verschiedene Versuche durch die Annäherung an die Löslichkeitsgrenze fehlschlugen. Auch die gefundenen Werte können deshalb, da sie aus minimalen Erhöhungen von ihrem Sättigungspunkte nahen Lösungen berechnet sind, nur als Annäherungswerte gelten, um so mehr als bei einem so hoch siedenden Lösungsmittel schon die Einstellung auf konstanten Siedepunkt große Schwierigkeiten bietet. Bei der unten beschriebenen Muttersubstanz des Indanthrens sind jedoch zuverlässige Zahlen gefunden worden.

---

[1]) Bei diesem zweiten Versuch wurde die Substanz, um eine schnellere Lösung und Einstellung herbeizuführen, statt in Pastillenform als Pulver in einem Platinschiffchen eingeführt, was in der Tat den gewünschten Zweck erfüllt. Bei einer weiteren Portion von 0,0765 wurde bereits die Löslichkeitsgrenze überschritten.

[2]) F. Grützmacher, Zeitschrift. f. Instrumentenkunde 1896, 202; E. Beckmann, Zeitschrift. f. phys. Chem. 21,252 (1896).

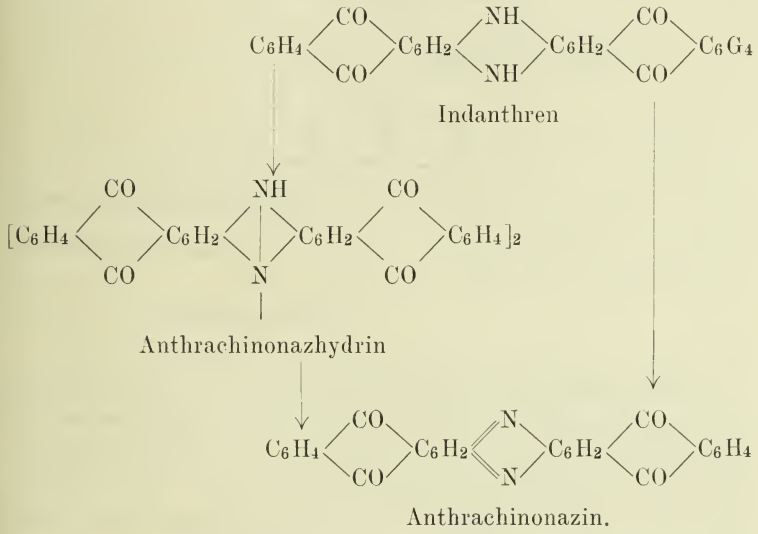
Indanthren ist eine sehr schwache Base, deren Salze mit konzentrierten Säuren auch durch wenig Wasser sofort zersetzt werden. Mit konzentrierter Salzsäure wird der Farbstoff braun, bei Zusatz von wenig Wasser jedoch schon wieder blau. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schmutzig gelbbrauner Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert in blauen Flocken ausgeschieden. Die Farbe dieser Schwefelsäurelösung geht durch Zusatz von etwas Salpetersäure in ein reines Gelbbraun über, und mit derselben Farbe löst sich Indanthren auch in gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure, sowie mit noch größerer Leichtigkeit und mehr rötlichbraun in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52. Seine Löslichkeit in alkalischer Hydrosulfitlauge zur blauen Küpe wurde bereits oben erwähnt. Aus letzterer Lösung läßt sich der Farbstoff direkt auf der Pflanzenfaser anfärben. Beim Auswaschen wird nachher durch den Luftsauerstoff das Indanthren selbst in der Faser ausgeschieden und fixiert.

Die zunächst angestellten verschiedenen Vorversuche, die z. T. von F. Kacer im Privatlaboratorium von Prof. Scholl ausgeführt wurden, zeigten bereits, daß der Farbstoff durch seine Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und eine auffallend träge Reaktionsfähigkeit seiner Bearbeitung nicht geringe Schwierigkeiten in den Weg stellte. Und in der Tat haben dieselben namentlich im Anfange der Arbeit häufig zu negativen Resultaten Veranlassung gegeben und für manche Untersuchungen einen unverhältnismäßig großen Zeitaufwand beansprucht, da die gebräuchlichen Arbeitsmethoden diesem Körper gegenüber nicht selten versagten.

2. Oxydation des Indanthrens.

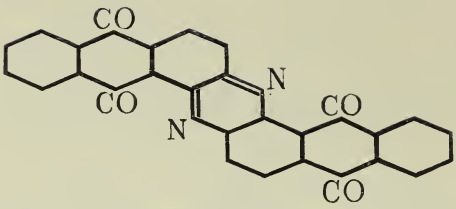
Indanthren, $C_{28}H_{14}O_4N_2$, wird durch kräftige Oxydationsmittel wie Salpetersäure oder Chromsäure, am leichtesten in konzentriert-schwefelsaurer Lösung, durch Wegnahme der zwei an den Azinstickstoffen gebundenen Wasserstoffatome in das gelbgrüne Anthrachinonazin, $C_{28}H_{12}O_4N_2$, übergeführt. Diese Umwandlung erfolgt jedoch nicht direkt, sondern durchläuft eine

Zwischenstufe, nämlich die Bildung eines dem Verbindungsgliede $C_{24}H_{18}N_4$ von Phenazin und Dihydrophenazin entsprechenden Zwischenproduktes, $C_{56}H_{26}O_8N_4$, das in Anlehnung an die Namenbildung Chinhydron als Anthrachinonazhydrin bezeichnet werde.

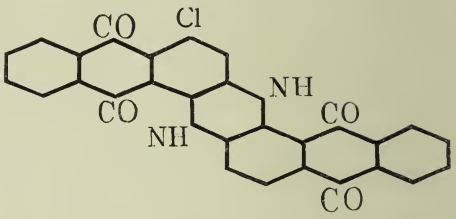


Der Oxydationsverlauf des Indanthrens bot in seiner Kontrolle anfangs große Schwierigkeiten, da er leicht weiterführt zu sauerstoffreicheren Produkten, die sich weder durch ihre äußeren Eigenschaften noch infolge der hohen Molekulargewichte durch die Analysenzahlen ohne weiteres von dem reinen Anthrachinonazin unterscheiden lassen. Eine Prüfung auf die Reinheit und die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte wurde jedoch möglich auf Grund folgender Beobachtung, die mich in den Stand setzte, später genaue Oxydationsbedingungen festzustellen.

Wie Chinon durch Chlorwasserstoff in Chlorhydrochinon verwandelt wird, so geht das Anthrachinonazin durch Behandlung mit siedender, konzentrierter Salzsäure quantitativ in Monochlorindanthren über, — wohl zunächst durch Salzbildung und nachherige Wanderung des Chlors an den Kern.



Anthrachinonazin ↓ HCl

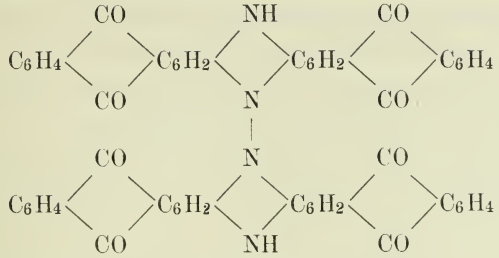


Monochlorindanthren.

Entsprechend geht Anthrachinonazhydrin bei dieser Reaktion in ein äquimolekulares Gemisch von Monochlorindanthren und Indanthren über. Da nun eine Beimischung auch nur kleiner Mengen chlorfreier Produkte den Chlorgehalt in deutlich wahrnehmbarer Weise beeinflußt, so lieferten die Chlorbestimmungen der durch Salzsäurebehandlung gewonnenen Chlorierungsprodukte ein ausgezeichnetes Mittel für die Beurteilung der Zusammensetzung der Oxydationsprodukte sowie der Brauchbarkeit der betreffenden Oxydationsmethode.

Die auf diese Weise verfolgten Versuche zeigten, daß bei der Oxydation des in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Indanthrens mit Chromsäure der Einfluß von Wasser von entscheidender Bedeutung ist. Wird sie bei Abwesenheit von Wasser durchgeführt, so bleibt sie bei der Bildung und Abscheidung des in konzentrierter Schwefelsäure sehr schwerlöslichen, gelbgrünen Sulfats des Azhydrins stehen, während sie dagegen bei Anwesenheit von Wasser — offenbar infolge teilweiser Dissociation des Azhydrinsulfats — weiter geht bis zur Abscheidung des gelben Azinsulfats, das auch schwerlöslich, jedoch weniger leicht hydrolysierbar ist.

1, 2, 2′, 1′-Anthrachinonazhydrin



Nachdem durch Vorversuche, in denen je 5,0 gr. Indanthren mit der theoretisch nötigen Menge, sowie mit 5 %, 10 %, 20 % und 50 % Überschuß an Kaliumbichromat behandelt wurden, festgestellt war, daß mindestens 10 % Überschuß verwendet werden muß, um eine vollkommene Oxydation durchzuführen, verfuhr ich folgendermaßen:

50 gr. Indanthren wurden unter Turbinieren in 200 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dann bei fortwährender Kühlung mit Brunnenwasser langsam mit einer sehr feinen Anreibung von 12,5 gr. Kaliumbichromat in 50 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Es tritt sehr bald Ausscheidung des Azhydrinsulfates ein und die Mischung verdickt sich bis zum Schluß des Eintragens zu einer breiartigen Masse, die noch eine $^1/_2$ Stunde turbiniert wird. Alsdann wird langsam unter Kühlung mit 1500 ccm Eisessig versetzt, nach weiterem einhalbstündigem Rühren abfiltriert, und schließlich der dunkelgrüne Niederschlag mit Eisessig ausgewaschen. Aus dem so gewonnenen Sulfat wird die Azhydrinbase durch kurzes Digerieren mit überschüssiger 5 %iger Sodalösung bei 50° in Freiheit gesetzt und nach dem Auswaschen getrocknet. Sie bildet ein smaragdgrünes, aus mikroskopischen, spindelförmigen Kryställchen bestehendes Pulver, das in den hochsiedenden, organischen Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist als Indanthren. Da es beim Kochen mit wasserstoffhaltigen Solventien sehr schnell — selbst durch Nitrobenzol — zu Indanthren reduziert wird, ist ein Umkrystallisieren aus letzteren nur bei sehr schnellem Arbeiten möglich. 0,5 gr. Substanz werden daher in 500 ccm siedendes Nitrobenzol eingetragen, worauf die Lösung sofort filtriert und das Filtrat abgekühlt wird. Die Base wird

so in Form von grünen, miskroskopischen, häufig an den Enden eingekerbten und bisweilen wimperförmig gebogenen, flachen Prismen in einer Ausbeute von 0,4 gr. erhalten.

Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther wurde das Azhydrin für die Analyse bei 200° getrocknet.

0,2366 gr. Subst: 0,6582 gr. CO_2, 0,0681 gr. H_2O
0,2432 „ „ : 0,6765 „ „ 0,0685 „ „ „
$C_{56}H_{26}O_8N_4$ Ber. C: 76,19 H: 2,95
Gef. „: 75,81; 75,87; „: 3,19; 3,13.

Der Nachweis der Zusammensetzung wurde, wie oben geschildert, erbracht durch Überführung des Körpers in sein Chlorierungsprodukt. Zu dem Zweck wurde er mit zehn Teilen konzentrierter Salzsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und der so gebildete blaue Farbstoff, — die Blaufärbung tritt bereits nach kurzem Sieden ein, — nach Verdünnen mit Wasser abfiltriert, mit verdünnter Sodalösung aufgekocht und nach dem Auswaschen bei 120° getrocknet. Die Analysen wurden z. T. mit Rohmaterial, z. T. mit einer aus Chinolin umkrystallisierten Substanzmenge ausgeführt.

1. Aus Rohmaterial:
   0,3534 gr. Subst.: 0,0708 gr. AgCl.
   0,2653 „ „ : 0,0521 „ „
2. Auf krystallisierter Substanz:
   0,2592 gr. Subst.: 0,0457 gr. AgCl.
   0,2375 „ „ : 0,0428 „ „
   0,3053 „ „ : 0,0543 „ „
   $C_{28}H_{14}O_4N_2 + C_{28}H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. Cl. 3,86 %.
   Gef.: Cl. 1.) 4,95; 4,85. 2.) 4,36; 4,46; 4,40.

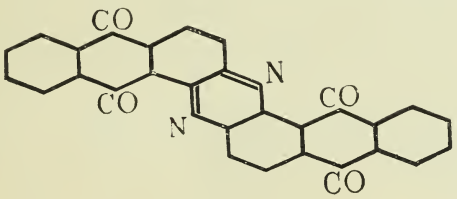
Noch genauere Resultate lieferte ein zweiter Versuch, der ebenso durchgeführt wurde.

1. Aus Rohmaterial:
   0,2428 gr. Subst.: 0,0433 gr. AgCl.
   0,3767 „ „ : 0,0670 „ „
2. Aus krystallisierter Substanz:
   0,2105 gr. Subst.: 0,0343 gr. AgCl.
   Ber. Cl.: 3,86
   Gef. „ : 1.) 4,41; 4,40. 2.) 4,03.

Der Chlorgehalt entsprach also einem molekularen Gemisch von Indanthren mit Monochlorindanthren, und war bei der rohen Substanz etwas höher als bei der krystallisierten.

Azhydrin entsteht auch durch kaltes Digerieren von Indanthren mit Hypochloritlösung, sowie der Azinbase, des Anthrachinonazins, mit schwefeliger Säure, nicht dagegen oder dann nur in außerordentlich geringer Menge durch Vermischen von Lösungen, die äquimolekulare Mengen von Indanthren und Anthrachinonazin in konzentrierter Schwefelsäure enthalten. In letzterer löst sich die Azhydrinbase ziemlich schwer mit dunkelbrauner, leichter mit rotbrauner Farbe in konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52, sehr schwer dagegen und mit gelber Farbe in konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4. Durch hochsiedende, wasserstoffhaltige Lösungsmittel wird sie, wie oben bereits erwähnt, wieder in Indanthren zurückverwandelt, und zwar sehr rasch durch Chinolin, langsamer durch Nitrobenzol, ebenso durch Autoreduktion beim Erhitzen auf 385—425° (corr.), ohne vorher zu schmelzen. Wird auf einem mit Indanthren gefärbten Stoff durch Behandeln mit Hypochloritlösung Azhydrin erzeugt, so geht es durch Belichtung in einigen Wochen wieder in Indanthren über, wobei offenbar die Faser als Reduktionsmittel wirkt.

1, 2, 2', 1'-Anthrachinonazin



Die Oxydierbarkeit des Indanthrens zu einem gelben Körper, der durch Reduktion sehr leicht wieder in den Farbstoff zurückverwandelt wird, war bereits von R. Bohn beobachtet worden. Ebenso hatte F. Kacer einen solchen durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 erhalten.

Letztere Methode lieferte zwar ein scheinbar gleichmäßiges Produkt, jedoch zeigte die Chlorierung, daß sie tatsächlich sehr

leicht durch Nebenreaktionen — vielleicht durch partielle Nitrierung — zu einem unreinen Azin führt und, wie an späterer Stelle dargetan werden soll, vor allem auch versagt bei dem Versuch, das Monochlorindanthren zum Zweck der Überführung in Dichlorindanthren quantitativ zu Monochloranthrachinonazin zu oxydieren. Mein Hauptbestreben ging daher darauf hinaus, eine Oxydationsmethode zu finden und in ihren Bedingungen genau festzustellen, die möglichst frei von Nebenreaktionen glatt zu Azin führt. In einer großen Reihe von Versuchen bemühte ich mich zunächst, dieses Ziel durch Verwendung von Chromsäure als Oxydans zu erreichen, da die im kleinen angestellten Vorversuche hier ein Gelingen zu versprechen schienen und zugleich auch die Unbrauchbarkeit anderer Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Ferricyankalium u. s. w., erwiesen hatten.

Die Oxydation mit Chromsäure bei Abwesenheit von Wasser führt, wie bereits erwähnt, zu Azhydrin. Ich versuchte daher zunächst mit Kaliumbichromat und 10 %iger Schwefelsäure in der Siedehitze zu oxydieren, und zwar wurde in die Suspension des Indanthrens in der verdünnten Schwefelsäure solange gelöstes Kaliumbichromat eingetragen, bis völlige Gelbfärbung eingetreten war, was die doppelte theoretische Menge erforderte. Die Chlorierungsprobe zeigte jedoch, daß die Oxydation sehr leicht weiter geht. So wurden bei den verschiedenen Produkten zwar Werte von 6,74 und 6,66 % Cl. gefunden, die dem theoretischen von 7,45 % Cl. sich bereits nähern, jedoch auch weit tiefer liegende bis zu 4,27 % Cl.

0,3125 gr. Subst.: 0,0852 gr. AgCl.
0,2968 „ „ : 0,0799 „ „
0,3254 „ „ : 0,0766 „ „
0,3497 „ „ : 0,0768 „ „
0,2931 „ „ : 0,0489 „ „
$C_{28}H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. Cl.: 7,45
Gef. „ : 6,74; 6,66; 5,82; 5,45; 5,27.

Eine weitere Reihe von Versuchen zielte dann darauf hin, die Chromsäureoxydation in der Kälte durchzuführen, und zwar in Eisessigsuspension, da Chromsäure in wässriger, verdünnter

Schwefelsäure das Indanthren in der Kälte nicht angreift. Hierbei wurde unter folgenden Versuchsbedingungen gearbeitet: 10 gr. Indanthren wurde in einer Mischung von 225 ccm Eisessig, 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser suspendiert und dann unter Turbinieren mit 5 gr. sehr fein zerriebenem Kaliumbichromat versetzt. Ohne Wasserzusatz tritt auch hier die Bildung des grünen Azhydrins ein, das jedoch auch bei nachträglichem Zusatz von Wasser sehr bald in das gelbe Azinsulfat übergeht.

Die Chlorierungsprobe ergab auch hier etwas schwankende Werte von 5,88—7,14 % Cl.:

1.	Versuch:	0,3407	gr.	Subst.:	0,0930	gr.	AgCl.
2.	,, :	0,3097	,,	,, :	0,0737	,,	,,
,,	,, :	0,3593	,,	,, :	0,0855	,,	,,
3.	,, :	0,3540	,,	,, :	0,0967	,,	,,
,,	,, :	0,3097	,,	,, :	0,0833	,,	,,
4.	,, :	0,3612	,,	,, :	0,1042	,,	,,
5.	,, :	0,3629	,,	,, :	0,1013	,,	,,

$C_{28}H_{13}O_4N_2$ Cl. Ber. Cl.: 7,45

Gef. ,, : 1.) 6,75
2.) 5,89; 5,88
3.) 6,65; 676
4.) 7,14
5.) 6,91.

Bei dieser Darstellungsweise ist eine sorgfältige Kühlung nicht gerade notwendig; jedoch muß auch zu große Erwärmung vermieden werden, da sich das Azin unter dem Einfluß der Wärme in Berührung mit Schwefelsäure in bis jetzt noch nicht aufgeklärter Weise zersetzt — wahrscheinlich ähnlich der Umwandlung, die durch konzentrierte Salzsäure in der Siedehitze herbeigeführt wird.

Der Versuch, die Oxydation mit Chromsäure zur Ersparung des Eisessigs in konzentrierter Schwefelsäure unter wenig Wasserzusatz in der Kälte durchzuführen, ergab ebenfalls unbefriedigende Resultate. Es entsteht auch hier, da bei Gegenwart von Wasser gearbeitet wird (5 ccm auf 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure), stets das gelbe Sulfat des Anthrachinonazins, jedoch gelang es nicht, die Versuchsbedingungen so zu treffen, daß aus dem Azin

ein gleichmäßiges, hochprozentiges Monochlorindanthren zu erzielen war. Die verschiedenen Resultate variierten vielmehr auch hier noch zu stark (zwischen 5,83 und 6,74 % Cl.)

0,3198 gr. Subst.: 0,0754 gr. AgCl.
0,3140 „ „ : 0,0746 „ „
0,3609 „ „ : 0,0991 „ „
0,3986 „ „ : 0,1014 „ „
0,3568 „ „ : 0,0903 „ „
0,3498 „ „ : 0,0902 „ „

$C_{28}H_{13}O_4N_2$ Cl. Ber. Cl.: 7,45
Gef. „ : 5,83; 5,88; 6,79; 629; 626; 6,38.

Die Unsicherheit in den Ergebnissen dieser Chromsäureoxydationsmethoden bestimmte mich, wieder auf die Oxydation mit Salpetersäure zurückzugreifen und zu untersuchen, ob bei sorgfältiger Auswahl geeigneter Bedingungen eine von Nebenreaktionen freie, glatte Oxydation zu erreichen sei. Es konnte zunächst festgestellt werden, daß die früher empirisch gefundenen Salpetersäuremenge, die zwar einen großen Überschuß gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge darstellt, tatsächlich das günstigste Resultat liefert, wenn auch etwas mehr oder weniger an Salpetersäure nicht von wesentlicher Bedeutung ist. Drei Parallelversuche, bei denen die früher verwendete Menge von 3,6 ccm Salpetersäure (Spec. Gew. 1,52) auf 10 gr. Indanthren, sowie einmal die Hälfte und einmal die doppelte Menge in Reaktion traten, lieferten Chlorierungsprodukte von 7,12 % Cl. bezw. 6,78 und 6,67 % Cl.

0,3447 gr. Subst.: 0,1050 gr. AgCl.
0,3560 „ „ : 0,0974 „ „
0,3386 „ „ : 0,0913 „ „

$C_{28}H_{13}O_4N_2$ Cl. Ber. Cl: 7,45
Gef „ : 7,12; 6,78; 6,67.

Schließlich gelang es, durch Verwendung von Kaliumnitrat statt Salpetersäure (Sp. Gew. 1,52) ein Verfahren auszuarbeiten, das ein fast ganz gleichmäßiges Produkt liefert bei genauer Innehaltung der Versuchsbedingungen. Der erste Versuch lieferte ein Monochlorindanthren von 6,95 % Cl., eine nur geringfügige Temperaturerhöhung bei den zwei nächsten Versuchen veranlaßte

jedoch bereits ein Fallen des Chlorgehalts in den Chlorierungsprodukten auf 6,57 bezw. 6,05 % Cl.

0,3568 gr. Subst.: 0,0948 gr. AgCl.
0,3865 „ „ : 0,0945 „ „
Ber. Cl.: 7,45
Gef. „ : 6,57; 6,05.

Unter Vermeidung dieser Fehlerquelle bewährte sich daher folgendes Verfahren, das ich später ausschließlich verwendete, und das sehr reine Chlorderivate lieferte von 7,09—7,28 Cl.:

30 gr. Indanthren werden in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen gelöst, und an der Turbine 26 gr. Kaliumnitrat, mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure[1]) angerieben, im Verlauf von 5/4 Stunden eingetragen, und zwar Alles unter guter Eiskühlung, so daß die Temperatur sich auf 0°—2° hält und nicht über 5° steigt. Es scheidet sich alsbald das gelbe Sulfat des Anthrachinonazins in flimmernden Kryställchen aus, und die Mischung verdickt sich zu einem dünnen Brei. Nach 15 Minuten weiteren Turbinierens wird die Reaktionsmasse langsam unter guter Eiskühlung in 1,5 L. Eisessig eingerührt, dem zur Verhinderung des Erstarrens zuvor 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt sind. Nach 15 Min. wird die Mutterlauge abgesaugt und das auf dem Filter bleibende Sulfat mit Eisessig und eventl. mit Äther ausgewaschen. Die Ausbeute bleibt etwas hinter der Theorie zurück, es ist jedoch nicht zweckmäßig, sie durch Eingießen der Mutterlauge oder der ganzen Reaktionsmasse in Wasser auf die theoretische Höhe zu bringen, da dies nur auf Kosten der Leichtfiltrierbarkeit und vor allem der Reinheit der Substanz geschehen kann.

Wird das gelbe Sulfat einige Minuten mit ca. 5 %iger Sodalösung bei 50—70° digeriert, so geht es in die reine, grünlich gelbe, mikrokrystalline Azinbase über. Diese wird durch hochsiedende, wasserstoffhaltige Lösungsmittel ebenso wie das Azhydrin sehr leicht — und zwar stets über das Azhydrin — in Indanthren zurückverwandelt, und wie ersteres sogar, wenn auch langsamer, durch

[1]) Es darf hierzu nicht weniger Schwefelsäure verwendet werden, um zu starke, lokale Einwirkung zu vermeiden.

das sonst oxydierend wirkende Nitrobenzol. Daß dieser Übergang nur durch Wasserstoffaufnahme möglich ist, beweist das Verhalten des Azins gegen wasserstofffreie, hochsiedende Mittel, z. B. Hexachlorbenzol (Sdp. 326°). 0,2 gr. der grünen Base wurden in 100 gr. Hexachlorbenzol, die im Ölbad geschmolzen waren, bei 250° unter Turbinieren eingetragen, wobei der größte Teil sich — grün — zu lösen schien. Nach 4stündigem Erhitzen unter fortwährendem Turbinieren war auch nicht die geringste Veränderung zu konstatieren, vielmehr krystallisierte das Azin in dem erstarrenden Perchlorbenzol in schönen Nädelchen unverändert aus. Zum Umkrystallisieren kleinerer Mengen ist jedoch auch das langsamer einwirkende Nitrobenzol verwendbar, erfordert jedoch zur Erreichung reiner Krystalle ein rasches Arbeiten. Man trägt die Base am besten in 300 Teile siedendes Nitrobenzol ein, filtriert nach einer Minute und läßt das Filtrat schnell erkalten. Da das Arbeiten mit solch großen Mengen Lösungsmittel gern vermieden wird, ist dies Verfahren nur für die Analysensubstanz zu empfehlen. Das Anthrachinonazin krystallisiert in grünlich-gelben, dem Azhydrin ähnlichen, mikroskopischen, spindelförmigen, flachen Prismen, bisweilen auch in etwas größeren, sechsseitigen Tafeln. Für die Analyse wurde die Substanz bei 200° getrocknet.

0,1435 gr. Subst.: 0,4000 gr. CO_2, 0,0374 gr. H_2O
0,2015 „ „ : 0,5610 „ „ 0,0535 „ „
0,1552 „ „ : 9,0 ccm N (18° u. 745 mm)
0,1630 „ „ : 9,2 „ „ (25° u. 745 mm)

$C_{28}H_{12}O_4N_2$ Ber. C: 76,37; H: 2,73; N: 6,36
Gef. C: 76,02; 75,93; H: 2,89; 2,93; N: 6,56; 6,24.

Das Anthrachinonazin zeigt in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure ungefähr dieselben Löslichkeitserscheinungen wie das Azhydrin. Seine Salze mit starken Mineralsäuren werden durch kaltes Wasser verhältnismäßig langsam dissociiert, es ist also eine stärkere Base als das Anthrachinonazhydrin und das Indanthren. Der Azinring besitzt demnach stärker basische Eigenschaften als der Azhydrin- oder gar der Hydroazinring. Das mit konz. Salzsäure gebildete Chlorid ist braun, das bei

der oben geschilderten Darstellung der Base zunächst entstehende

Sulfat $C_{28}H_{12}O_4N_2 . H_2SO_4$

ist gelb und läßt sich auch durch Übergießen der Base mit nicht zu viel konz. Schwefelsäure gewinnen, da es als schwerlösliche Verbindung aus der beim Erwärmen entstehenden Lösung, event. durch Zusatz von Eisessig, in gelben, länglichen, spindelförmigen Rhomboëdern auskrystallisiert, die den Krystallen der Azinbase durchaus ähnlich sind. Die Analyse des Sulfats ist von F. Kacer ausgeführt worden, der die feingepulverte Substanz $^1/_2$ Tag mit Eisessig digerierte, dann mit Äther auswusch und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure trocknete. Er kochte das Sulfat kurze Zeit mit verd. Ammoniak und fällte dann aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure als Bariumsulfat.

0,2810 gr. Subst.: 0,1323 $BaSO_4$
0,3100 „ „ : 0,1429 „
0,2117 „ „ : 8,9 ccm N (23° 760)

$C_{28}H_{14}O_8N_2S$ Ber. N: 5,20 S: 5,95
Gef. „ 4,74 „ 6,46; 6,38

Reduktion des Anthrachinonazins zu Indanthren.

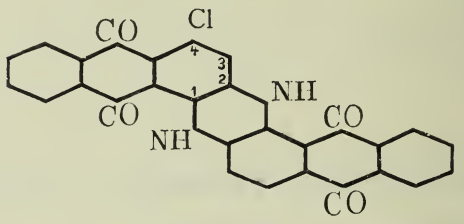
Das Anthrachinonazin wird bereits in der Kälte durch wässerige schweflige Säure in das chromgrüne Anthrachinonazhydrin, durch energischere Reduktion in Indanthren oder dessen Reduktionsprodukte umgewandelt. Die Reduktion zu Indanthren geht stets über des Azhydrin und erfolgt schon — wie erwähnt — durch Einwirkung hochsiedender, wasserstoffhaltiger Lösungsmittel, selbst durch Nitrobenzol, sowie durch Autoreduktion beim Erhitzen dicht unterhalb des Schmelzpunktes, zwischen 380—420°. Auf der Faser erzeugt, z. B. durch Behandlung von mit Indanthren gefärbter Baumwolle, geht es durch bloße Belichtung in einigen Wochen in Azhydrin und Indanthren über, ein Vorgang, der offenbar auf die Reduktionswirkung der Cellulose zurückzuführen

ist[1]). Die Base löst sich mit grünlich-gelber Farbe in etwa 400—500 Teilen siedenden Nitrobenzols auf. Die Farbe der Lösung geht jedoch bald in Grün und dann Grünblau über, und nun beginnt sich das in Nitrobenzol fast unlösliche Indanthren abzuscheiden. Nach sechsstündigem Kochen ist die Umwandlung in Indanthren vollendet. Bedeutend schneller als durch siedendes Nitrobenzol wird diese durch siedendes Chinolin oder Phenol durchgeführt. Proben des durch mehrstündiges Kochen mit diesen Mitteln erhaltenen Indanthrens wurden analysiert, jene aus Chinolin nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben.

0,1811 gr. Subst.: 0,5012 gr. CO_2; 0,0537 gr. H_2O[2]);
0,2219 „ „ : 0,6122 „ „ ; 0,0682 gr. „ [3]);
0,2416 „ „ : 13,3 ccm N (16° 758 mm)

$C_{24}H_{14}O_4N_2$ Ber. C: 76,02 H: 3,17 N: 6,33
Gef. „ 75,93; 75,25 „ 3,29; 3,41 „ 6,40

4-Monochlorindanthren



Die bereits oben mehrfach erwähnte Umwandlung des Anthrachinonazins in Monochlorindanthren durch siedende, konz. Salzsäure vollzieht sich quantitativ in weniger als 1 Stunde. Das abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Sodalösung kurz aufgekocht, dann mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

---

[1]) Diese Erscheinung gehört in eine Reihe mit den von Ciamician und Silber (Berl. Ber. 34,2040; 35,1992; 3593, 4128 (1902); Berl. Ber. 36, 1575 (1903)) untersuchten chemischen Lichtwirkungen. Es ist anzunehmen, daß auch das Abbleichen mancher Farbstoffe auf der Baumwollfaser ebenfalls auf einer Reduktion unter dem Einfluß des Lichts beruht.

[2]) Mit Chinolin dargestellt.

[3]) Mit Phenol dargestellt.

Monochlorindanthren bildet ein scheinbar amorphes Pulver, ist etwas leichter löslich und von hellerem, leuchtenderen Blau als das Indanthren. Von kalter Hypochloritlösung wird es im Gegensatz zu diesem nicht angegriffen. Aus Chinolin krystallisiert es in wohlausgebildeten, blauen Nädelchen, die denen des Indanthrens vollkommen ähnlich sind und für die Analyse bei 235° getrocknet wurden. An Reinheit steht das Rohprodukt dem umkrystallisierten kaum nach.

0,1685 gr. Subst. : 0,0491 gr. AgCl.
0,3531 „ „ : 0,1012 „ „
0,3972 „ „ : 0,1169 „ „
0,3803 „ „ : 0,1114 „ „

$C_{28}H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. Cl. : 7,45
Gef. „ : 7,24[1])
„ : 7,09; 7,28; 7,26[2]).

Es liegt nahe, für diese Einwirkungsweise der Salzsäure auf Anthrachinonazin einen analogen Verlauf anzunehmen wie für die von Alkalien oder Ammoniak auf Phenylazoniumsalze[3]), wo Amido- und Hydroxylgruppen stets in Meta- und Parastellung zum Azinstickstoff treten. Demnach dürfte in Monochlorindanthren sich das Chlor in analoger Stellung, also in Orthostellung zum Carbonyl befinden.

Das Monochlorindanthren läßt sich nun weiter durch Oxydation in eine entsprechende Azinbase überführen, und diese durch Behandlung mit siedender, konz. Salzsäure in ein Dichlorindanthren. Es ist mir jedoch nicht gelungen, in diesen Versuchen ein abschließendes Ergebnis zu erzielen und zu einem reinen Dichlorprodukt zu gelangen, da die Durchführung der Oxydation des Monochlorindanthrens sich außerordentlich schwierig gestaltete. Es ist dies übrigens auch nach den Erörterungen über den Einfluß von negativen Substituenten, also hier des Chlors, auf die Haftenergie der Imidwasserstoffe verständlich. Mit dem Eintritt des einen Chlors ist ja auch die Widerstandsfähigkeit des Farbstoffes gegen die Einwirkung kalter Hypo-

[1]) Aus Chinolin krystallisiert.
[2]) Sämtliche Analysen aus Rohprodukt.
[3]) Kehrmann und Schaposchnikoff Berl. Ber. 30,2620 (1898).

chloritlösung erhöht worden, es war also auch vorauszusehen, daß es schwieriger als beim Indanthren sein würde, geeignete Oxydationsmethoden zu finden, um die zwei Imidwasserstoffe glatt zu entfernen. So erhielt ich bei der Oxydation des Monochlorindanthrens mit Salpetersäure in der oben angegebenen Weise ein Monochloranthrachinonazin, das zwar etwas dunkler grüngelb als das Anthrachinonazin, aber ihm sonst in Krystallform, Löslichkeit usw. sehr ähnlich war. Das aus diesem Azin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure erhaltene Chlorierungsprodukt blieb jedoch im Chlorgehalt weit hinter dem theoretischen (13,89 % Cl.) zurück und zwar zunächst um fast 4 %:

0,3768 gr. Subst.: 0,1463 gr. AgCl.
0,3360 „ „ : 0,1306 „ „
0,3807 „ „ : 0,1528 „ „
$C_{28}H_{12}O_4N_2Cl_2$ Ber. Cl.: 13,89
Gef. „ : 9,60; 9,62; 9,93

Ein weiterer Versuch, das Monochlorindanthren direkt durch längeres Behandeln mit konz. Salpetersäure bei 0° zu oxydieren, führte ebenfalls nur zu einem Chlorindanthren von 9,82 % Cl.

0,3502 gr. Subst.: 0,1349 gr. AgCl. Gef. Cl.: 9,82

Schließlich gelang es mir, durch Oxydation des Monochlorindanthrens mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 in konzentriert-schwefelsaurer Lösung ein Monochlorazin zu gewinnen, das ein Chlorindanthren von annähernd 11 % Cl. lieferte, was als Beweis dafür angesehen werden darf, daß man auf diesem Wege wenn auch mit immer wachsenden Schwierigkeiten zu reinen, höher chlorierten Indanthrenen gelangen kann.

0,1533 gr. Subst.: 0,0670 gr. AgCl.
0,2163 „ „ : 0,0934 „ „
$C_{28}H_{12}O_4N_2Cl_2$ Ber. Cl.: 13,89
Gef. „ : 10,81; 10,68[1])

Zum Beweis, daß ein längeres Kochen mit Salzsäure, sowie ein Einfluß des Lösungsmittels beim Umkrystallisieren ohne Einfluß auf den Chlorgehalt ist, wurde dieselbe Substanz noch einmal 4 Stunden (im Ganzen also 5 Stunden) mit Salzsäure

[1]) 1 Stunde mit Salzsäure gekocht und aus Chinolin krystallisiert.

erhitzt und dann für die Analyse z. T. aus Chinolin, z. T. aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Der Prozentgehalt an Chlor wurde hierdurch nicht wesentlich verändert.

0,1765 gr. Subst. : 0,0779 gr. AgCl.
0,2154 „ „ : 0,0951 „ „
0,1565 „ „ : 0,0702 „ „
0,2463 „ „ : 0,1102 „ „
$C_{28}H_{12}O_4N_2Cl_2$ Ber. Cl. : 13,89
Gef. Cl. : 10,92 ; 10,92[1]) Gef. Cl. : 11,02 ; 11,07[2])

Wie neuere Versuche von Franz und Mansfeld im Laboratorium von Prof. Scholl ergeben haben, sind meine Mißerfolge bei der Darstellung von Dichlorindanthren darauf zurückzuführen, daß ich das Azin mit konz. Salzsäure in offenen Gefässen kochte. Der Chlorwasserstoff wirkte dabei zwar quantitativ reduzierend, aber nicht in äquivalentem Masse chlorierend, da das Chlor z. T. entwich. In zugeschmolzenen Röhren erhält man viel günstigere Resultate.

Halogenderivate können auch durch direkte Einwirkung von Halogen auf Indanthren gewonnen werden. Ein solches Produkt ist z. B. das von R. Bohn und H. Wolff dargestellte und von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel gebrachte

Indanthren C.[3])

Dieses Produkt, das u. a. durch Erhitzen einer Lösung von Indanthren in konz. Schwefelsäure mit Brom auf 60—80° erhalten wird, ist nach meiner Untersuchung[4]) keine einheitliche Verbindung, sondern, selbst nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chinolin, eine Mischung von Dibrom- mit Tribromindanthren.

0,1896 gr. Subst. : 0,1353 gr. AgBr.
0,1925 „ „ : 0,1363 „ „
$C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$ Ber. Br. : 26,66
$C_{28}H_{11}O_4N_2Br_3$ „ „ : 35,35
Gef. „ : 30,36 ; 30,13

[1]) 5 Stunden mit Salzs. gekocht und aus Chinolin kryst.
[2]) Zweimal aus Nitrobenzol kryst.
[3]) D.R.P. 138 167.
[4]) Im Gegensatz zu der Angabe Kauflers (Berl. Ber. 36,903 (1903)).

Hierher gehört auch eine bisher nicht weiter verfolgte Beobachtung über die Bromierung von Indanthren mit freiem Brom unter Druck. Wird Indanthren (4 gr.) mit einem Überschuß an Brom (24 gr.) im Rohr einige Zeit (6 Stunden) auf 100° erhitzt, so erhält man eine braunschwarze Masse, die aus mikrokrystallinen Plättchen besteht und das bromwasserstoffsaure Salz des Bromkörpers darstellt. Durch Behandlung mit Ammoniak entsteht daraus die freie Base, die grüne Farbe besitzt, sich in den in Betracht kommenden Mitteln grün löst, jedoch mit den höher siedenden allmählich in einen blauen Körper mit blauer Lösungsfarbe übergeht, und zwar mit Chinolin schnell, mit Nitrobenzol dagegen verhältnismäßig langsam. Diese Tatsachen erinnern so sehr an den Übergang des Antrachinonazins in Indanthren, daß die Vermutung wohl berechtigt ist, auch hier vor ähnlichen Körpern zu stehen. Das Brom hätte demnach nicht nur substituierend, sondern auch zugleich oxydierend gewirkt und ein Bromanthrachinonazin geliefert — nach der Analyse des grünen Rohproduktes ein Tetrabromderivat:

0,1630 gr. Subst. : 0,1656 gr. AgBr.
0,1764 „ „ : 0,1776 „ „
$C_{28}H_{10}O_4N_2Br_4$ Ber. Br. : 42,32
Gef. „ : 43,23; 42,84

Eigentümlich ist dann allerdings, daß der blaue Bromkörper, der durch Behandlung des grünen Tetrabromkörpers mit siedendem Chinolin enstheht und in gut ausgebildeten, blauen Nädelchen krystallisert, nur drei Bromatome enthält.

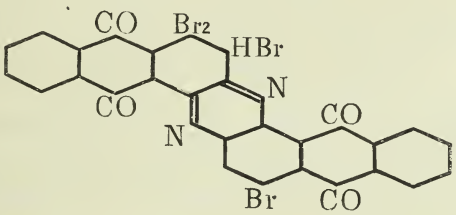
0,1243 gr. Subst. : 0,1046 gr. AgBr.
0,1432 „ „ : 0,1203 „ „
$C_{28}H_{11}O_4N_2Br_3$ Ber. Br. : 35,35
Gef. „ : 35,81; 35,75.

Es müßte also ein Bromatom in dem grünen Tetrabromanthrachinonazin lockerer gebunden sein, sodaß es bei dem Übergang dieses Tetrabromazins in das Hydroazin, das blaue Tribromindanthren, durch das siedende Chinolin herausgenommen werden kann.

Die einfachste Erklärung für diese Erscheinungen ist folgende: Indanthren wird durch Brom zunächst zu Anthrachinon-

azin oxydiert, und dieses durch die gebildete Bromwasserstoffsäure in Monobromindanthren verwandelt. Durch Wiederholung desselben Vorganges entsteht daraus über das symmetrische Dibromindanthren das symm. Dibromanthrachinonazin, das keine zu den Azinstickstoffen m. - p. - ständigen Wasserstoffe mehr enthält, daher der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure widersteht, dagegen durch das überschüssige Brom im chinoïden Kerne zwei Brome additionell aufnimmt unter Übergang in

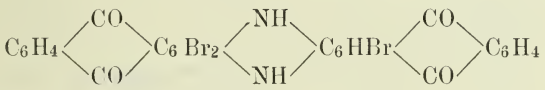
Dibromanthrachinonazindibromid,



das die erhaltene grüne Base darstellt. Diese wird durch siedendes Chinolin unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und reduktiver Wiederherstellung des Dihydroazinkernes

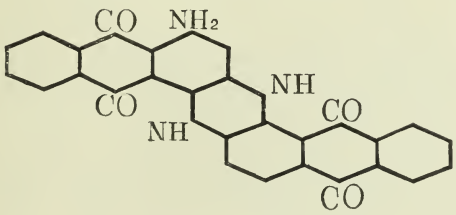
$$C_{28}H_{10}O_4N_2Br_4 - HBr + 2H = C_{28}H_{11}O_4N_2Br_3$$

in das blaue Nädelchen bildende Tribromindanthren



verwandelt.

4 - Amidoindanthren



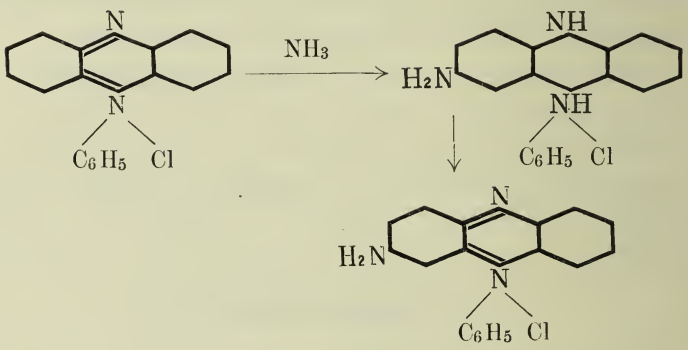
Das Anthrachinonazin zeigt gegenüber Ammoniak und Anilin eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie gegenüber konz.

Säuren. Der Reaktionsvorgang ist also offenbar ein ganz analoger, und es entsteht z. B. mit Ammoniak unter Anlagerung von Wasserstoff an die Azinstickstoffe ein im Anthrachinonkern amidiertes Indanthren.

2 gr. Anthrachinonazin wurden mit 20 ccm konz. Ammoniak im Rohr (im Ullmann-Ofen) 12 Stunden auf 200° erhitzt. Das schmutzigblaue Rohprodukt wurde bei 120° getrocknet und analysiert.

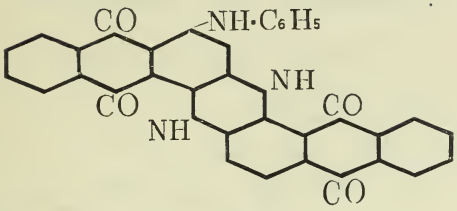
0,2122 gr. Subst.: 0,5729 gr. CO_2 ; 0,0637 gr. H_2O
0,1529 „ „ : 12,3 ccm N (17° 751 mm)
$C_{28}H_{15}O_4N_3$ Ber. C: 75,52: H: 3,28; N: 9,19)
Gef. „ 73,63; „ 3,33; „ 9,22.

Die Stellung der Amidogruppe im Amidoindanthren geht hervor aus der Analogie seiner Bildung mit der des Dihydroaposaffranins bezw. des Aposaffranins selbst aus Phenylphenazoniumchlorid und Ammoniak:



Amidoindanthren giebt mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine dunkelblaue Küpe, die äußerlich von der des reinen Indanthrens nicht zu unterscheiden ist. Die mit derselben auf Baumwolle erzeugten Färbungen sind jedoch schmutzig grünblau und zeigen eine größere Empfindlichkeit gegen Chlorkalklösung als reine Indanthrenfärbungen.

4-Anilidoindanthren.



Die Bildung des Anilidoindanthrens aus Anthrachinonazin vollzieht sich analog der des Monochlorindanthrens schon durch bloßes Sieden mit Anilin.

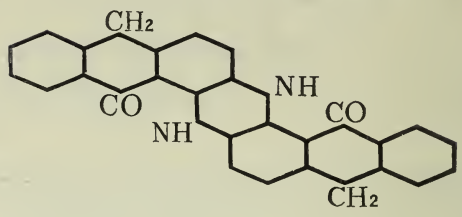
2 gr. Anthrachinonazin wurden in 400 gr. frisch destilliertem Anilin 24 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Substanz löste sich zunächst rein grün, die Farbe der Lösung ging jedoch sehr schnell in Blau über. Die heisse Lösung filtrierte ohne Rückstand, — etwa gebildetes Indanthren würde sich in dieser Konzentration auch in der Siedehitze ausgeschieden haben, — und beim Erkalten schied sich das Anilidoindanthren in dunkelviolettblauen, an den Enden häufig eingekerbten, langen Prismen von rechteckigem Querschnitt aus. Die Substanz wurde für die Analyse bei 200° getrocknet.

0,1683 gr. Subst.: 0,4692 gr. CO_2 ; 0,0566 gr. H_2O
0,1570 „ „ : 11,3 ccm N (16° 748 mm)
$C_{34}H_{19}O_4N_3$ Ber. C: 76,55; H: 3,57; N: 7,88
Gef. „ 76,04; „ 3,73; „ 8,25

Das Anilidoindanthren bildet infolge der Schwerlöslichkeit des entstehenden Alkalisalzes mit alkalischer Hydrosulfitlösung nur schwer und langsam eine dunkelblaue Küpe, aus der Baumwolle ebenfalls nur langsam mit grünstichig-blauem Ton angefärbt wird. Diese Färbungen werden ebenso wie die des Amidoindanthrens durch Chlorkalklösung leichter unter Grünfärbung angegriffen als die des Indanthrens, was, wie oben erwähnt, auf die durch Eintritt positiver Gruppen geschwächte Haftenergie der Imidwasserstoffe zurückzuführen ist.

3. Reduktion des Indanthrens.

N - Dihydroanthranonazin.



Wird das Indanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor unter Druck erhitzt, so ensteht zur Hauptsache N - Dihydroanthranonazin und zwar in den Temperaturgrenzen 125—180°, sodaß das Optimum der Bildung ungefähr bei 150—160° liegt.

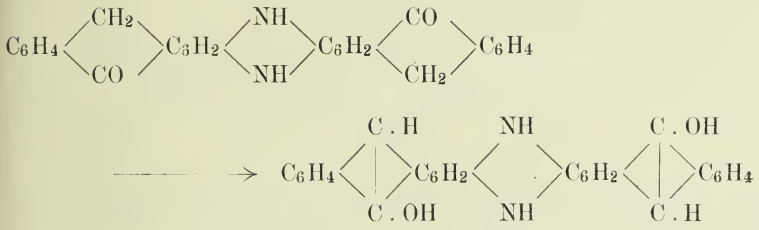
2 gr. Indanthren werden mit 30 gr. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 und 0,43 gr. rotem Phosphor im Rohr 10 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Es resultiert hierbei ein leicht hydrolisierbares, rotbraunes, jodwasserstoffsaures Salz, das zur Entfernung von beigemengtem, freiem Jod mit heissem Alkohol ausgewaschen und dann zum Freimachen der Base mit verdünntem Ammoniak digeriert wird.

N - Dihydroanthranonazin bildet trocken ein gelbbraunes Pulver und ist im Verhältnis zu Indanthren bereits etwas leichter löslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln — ohne Fluorescenz — und leicht mit rotbrauner Farbe in hochsiedenden wie Nitrobenzol und Chinolin. Aus diesen Lösungen scheidet es sich in gut ausgebildeten, plättchenförmigen Nadeln aus, die häufig an den Enden eingekerbt sind und in auffallendem Licht gelbbraun, in durchfallendem Licht gelb aussehen. Für die Analyse wurde es aus Anilin oder Cumol umkrystallisiert, aus denen es in sehr feinen, braunen Nädelchen anschießt.

0,1792 gr. Subst.: 0,5343 gr. CO_2; 0,0730 gr. H_2O
0,2858 „ „ : 0,8510 „ „ ; 0,1141 „ „ „
0,2339 „ „ : 14,3 ccm N (27° 755 mm)
0,2316 „ „ : 14,4 „ „ (24,5° 750 mm)

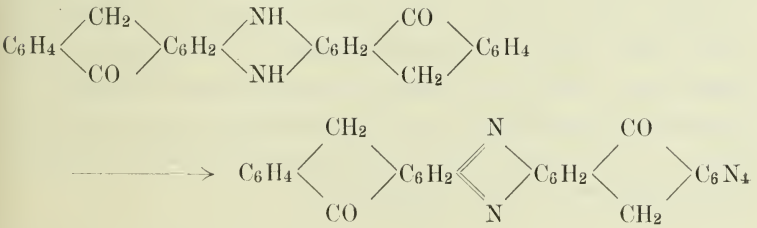
$C_{28}H_{18}O_2N_2$ Ber. C: 81,16 H: 4,35 N: 6,76
Gef. „ 81,32; 81,21 „ 4,53; 4,44; „ 6,71; 6,89

In konz. Schwefelsäure löst sich N - Dihydroanthranonazin bei gewöhnlicher Temperatur mit braunschwarzer, beim Erwärmen mit grüner Farbe. Die kalte Lösung wird bei Wasserzusatz zuerst grün, dann fällt ein violettes Sulfat aus, das mit mehr Wasser, besonders leicht beim Erwärmen, in die braunen Flocken der freien Base übergeht. Die Lösung in kalter konz. Salpetersäure ist smaragdgrün, wird beim Erwärmen dunkler und kurz vor dem Sieden braun. In wässerigem Alkali ist die Base auch in der Hitze unlöslich, beim Behandeln mit alkoholischem Alkali wird sie dagegen sehr bald zu braun löslichen, wasserbeständigen Salzen des N - Dihydroanthranolazins enolisiert:



Diese braunen Alkalilösungen zeigen bei alkoholischer Verdünnung keine, dagegen bei Wasserverdünnung gelbgrüne Fluorescenz.

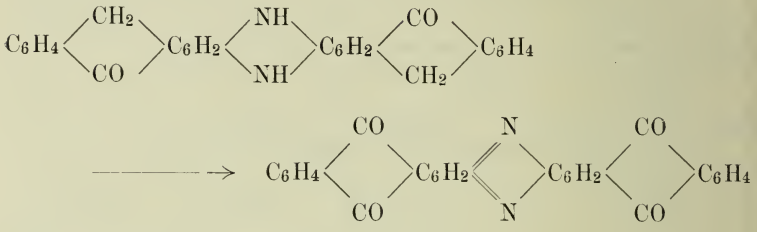
Beim Erhitzen auf 334—344° (corr.) geht N - Dihydroanthranonazin ohne zu schmelzen unter Verlust der beiden Azinwasserstoffe in Anthranonazin über, eine Umwandlung, die zwar etwas langsamer, aber doch in glatter Weise durch Sieden mit Nitrobenzol erreicht werden kann.



Durch siedendes Chinolin oder Anilin wird es dagegen auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht verändert.

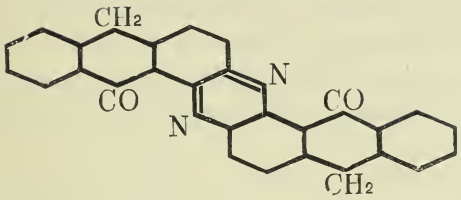
Umwandlung des N-Dihydroanthranonazins in Indanthren.

Die Rückverwandlung des N-Dihydroanthranonazins zu Indanthren durch Oxydation führt wie leicht erklärlich über das Anthrachinonazin, da mit dem Chinonring natürlich auch der Azinring angegriffen wird. Ich bewerkstelligte sie daher durch Oxydation des ersteren zu Anthrachinonazin



und Reduktion des letzteren durch Kochen mit Chinolin zu Indanthren. Die Oxydation verläuft jedoch in wenig glatter Weise, da sich die Wirkung der Chromsäure nicht allein auf die Methylengruppen, sondern auch auf die dem Azinkern benachbarten Methingruppen erstreckt. 1,5 gr. rohes N-Dihydroanthranonazin wurden in 250 gr. 10 %iger Schwefelsäure suspendiert und mit 5 gr. Kaliumbichromat erhitzt, bis nach 20 Minuten der anfangs braune Schaum rein gelb war, denn nur hieran war äußerlich die Beendigung der Oxydation erkennbar. Das auf dem Filter gesammelte Produkt wurde kurz mit verdünnter Sodalösung digeriert, dann mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Chinolin ausgekocht. Hierdurch wurde alles gebildete Anthrachinonazin in Indanthren übergeführt, das sich z. T. schon in der siedenden Flüssigkeit in Nädelchen auschied und mit dem Rückstand auf dem Filter blieb, z. T. aus dem Filtrat in den charakteristischen, wimperförmig gebogenen Nadeln krystallisierte.

Anthranonazin.



Das beste Verfahren, das Anthranonazin rein zu gewinnen, ist die Oxydation des sehr bequem rein zu erhaltenden N-Dihydroanthranonazins durch siedendes Nitrobenzol. Dasselbe wird mit einer zur Lösung hinreichenden Menge Nitrobenzol am Rückflusskühler gekocht, wobei sich bereits nach 20 Min. in der gelbroten Lösung eine Farbenveränderung bemerkbar macht. Die Farbe geht über Rotbraun allmählich in ein tiefes Fuchsinrot über, und nach 4stündigem Kochen ist äußerlich keine Veränderung derselben mehr bemerkbar. Zur sicheren und vollkommenen Umwandlung wurde die Lösung 24 Stunden im Sieden gehalten und dann filtriert. Aus dem Filtrat schied sich das Anthranonazin in glänzenden, in durchfallendem Licht rotbraun, in auffallendem grün-metallisch erscheinenden, langen, prismatischen Nadeln von rechteckigem Querschnitt ab, die bei ungefähr 360° (korr.) unter Entwickelung eines violettroten Dampfes zu sublimieren beginnen.

Anthranonazin entsteht auch aus Indanthren direkt, jedoch in unreiner Form, weil leicht mit unzersetztem Farbstoff vermischt, beim Erhitzen von zwei Teilen des letzteren mit 30 Teilen Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 und 0,43 Th. rotem Phosphor auf 110—115° (10 Stunden). Man erhält so ein mikrokrystallines, dunkelviolettbraunes Rohprodukt, in dem unter dem Mikroskop Krystallbruchstücke von unbestimmter Form und granatroter Farbe zu erkennen sind. Auch hier liegt ein Jodid vor, aus dem die Base, mit verdünntem Ammoniak in Freiheit gesetzt, als granatrotes Pulver erhalten wird und am besten aus Nitrobenzol umzukrystallisieren ist. Es bildet also eine Vorstufe in der Reduktion des Indanthrens zu N-Dihydroanthranon-

azin. Ferner ensteht es — nach einer privaten Mitteilung von Herrn R. Bohn an Herrn Prof. Scholl — durch mehrstündiges Erhitzen von Indanthren mit einem gleichteiligen Gemisch von Zinnsalz und rauchender Salzsäure auf 200°.

Für die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Substanz zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 200° getrocknet.

0,2915 gr. Subst.: 0,8706 gr. CO_2; 0,1110 gr. H_2O
0,3407 „ „ : 1,0133 „ „ ; 0,1281 „ „
0,3536 „ „ : 21,8 ccm N. (25° 766 mm)
0,2851 „ „ : 17,2 „ „ (21° 758 mm)

$C_{28}H_{16}O_2N_2$ Ber. C. 81,55 H. 3,88 N. 6,79
Gef. „ 81,46; 81,12; „ 4,23; 4,18; „ 6,83; 6,85

0,1254 gr. Subst.: erhöhten d. Sdp. v. 25 gr. Chinol. um 0,070° M[1]) 401,8
0,3031 gr. Subst.: erhöhten d. Sdp. v. 25 gr. Chinol. um 0,167° M 407,1
0,0900 gr. Subst.: erhöhten d. Sdp. v. 22,8 gr. Chinol. um 0,056° M 395,8
0,1948 gr. Subst.: erhöhten d. Sdp. v. 22,8 gr. Chinol. um 0,123° M 389,9
0,2938 gr. Subst.: erhöhten d. Sdp. v. 22,8 gr. Chinol. um 0,186° M 388,9
0,3796 gr. Subst.: erhöhten d. Sdp. v. 22,8 gr. Chinol. um 0,228° M 409,9

$C_{28}H_{16}O_2N_2$ Ber. M 412 Gef. Mittelwert: 398,9

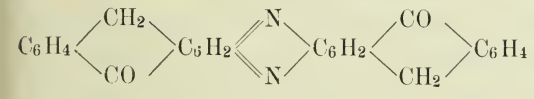
Anthranonazin löst sich schon in ungefähr 40 T. siedenden Chinolins auf, ohne die geringste Veränderung auch bei anhaltendem Kochen zu erleiden. In heißem Nitrobenzol ist es etwas schwerer löslich als sein N-Dihydroderivat. Seine Lösungen in diesen organischen Solventien sind rein fuchsinrot und zeigen im Gegensatz zu der Angabe Kauflers[2]), der jedenfalls ein unreines Präparat in Händen hatte, nicht die geringste

[1]) Für die Rechnung wurden von der angewandten Chinolinmenge 0,3 gr. in Abzug gebracht; die abgelesenen Temperaturerhöhungen sind zur Correktur mit 1,054 multipliziert.

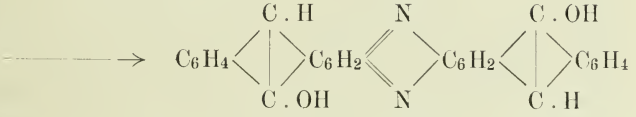
[2]) Berl. Ber. 36,932 (1903).

Fluorescenz. Fluorescenz findet sich bei Indanthrenderivaten, wie bei den Anthracenderivaten[1]), im Allgemeinen nur bei vorhandener para-Bindung zwischen den meso-Kohlenstoffatomen. Die Lösung des Anthranonazins in konz. Schwefelsäure ist, — im Gegensatz zu der des N-Dihydroderivates — schon in der Kälte grün. Die verdünnte Lösung wird bei Zusatz von wenig Wasser blau, mit mehr Wasser fällt ein blaues Sulfat aus, das schließlich, besonders beim Erwärmen, in die violettroten Flocken der freien Base übergeht. In konz. Salpetersäure löst sich diese blaugrün und beim Erwärmen geht diese Farbe durch Marineblau in Braun über.

Ebenso wie seine Dihydroverbindung ist auch das Anthranonazin in wässerigem Alkali völlig unlöslich. Durch alkoholisches Kali wird es dagegen ebenfalls sofort enolisiert und löst sich in Form eines blauen Kaliumsalzes.



Anthranonazin



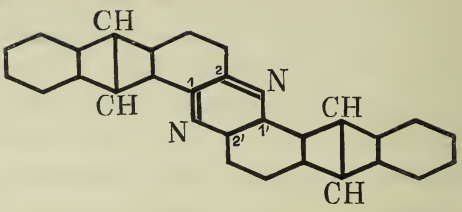
Anthranolazin.

In alkoholischer Verdünnung zeigt auch diese blaue Lösung eben so wenig Fluorescenz wie die braune der entsprechenden N-Dihydroverbindung. Bei Verdünnung mit Wasser schlägt die blaue Farbe sofort in Rot um unter gleichzeitiger Abscheidung von Anthranonazin. Im Gegensatz zu der Dihydroverbindung, die bei Wasserverdünung mit gelbgrüner Fluorescenz gelöst bleibt, tritt hier also Hydrolyse unter gleichzeitiger Ketisierung ein. Demnach stellt das Anthranolazin eine schwächere Säure dar als das N-Dihydroanthranolazin, das in seinen Salzen wasserbeständig ist. Dieser Abfall in der Acidität ist ein weiterer Beweis dafür, daß der Azinring einen stärker basischen Charakter besitzt als der Hydroazinring.

---

[1]) Liebermann B. Ber. 13,913 (1880).

1, 2, 2′, 1′-Anthrazin[1]).



Kaufler hat sich vergeblich bemüht, durch Zinkstaubdestillation zur Muttersubstanz des Indanthrens zu gelangen. Die Gewinnung desselben nach dieser Methode ist jedoch nicht mit wesentlichen Schwierigkeiten verbunden bei Benutzung des in Gattermanns „Praxis“ angegebenen Verfahrens, das ich allerdings in einigen Punkten modificierte. Die ersten Versuche, zu denen ich aus Chinolin krystallisiertes Indanthren benutzte, ergaben bereits ein ziemlich gut erkennbares Sublimat des neuen Körpers. Da jedoch augenscheinlich starke Verkohlung während der Sublimation eintrat, arbeitete ich später, um durch beschleunigte Sublimation die Ausbeute zu erhöhen, stets unter Evakuierung des Apparats, sodaß während der ganzen Operation ein lebhafter Wasserstoffstrom durch das Verbrennungsrohr gesaugt wurde. Ferner wurde, um alle Sublimate aufzufangen, eine tubulierte Vorlage zwischen Rohr und Luftpumpe geschaltet.

Der ganze Apparat gestaltete sich demnach folgendermassen: Die Verbindung des Kipp'schen Apparats bezw. der Waschflasche mit dem beschickten Rohr wird mit Schraubenquetschhahn versehen. Das andere Ende der Röhre steht ca. 10 cm über den Ofen hinaus und wird mittelst Gummidichtung fest in den Hals einer tubulierten Vorlage eingelassen, an dessen Tubus wiederum die Wasserluftpumpe angeschlossen wird. Der im Ofen liegende Teil des Verbrennungsrohres wird beschickt mit einer Schicht von Bimsteinzink, die ungefähr 20 cm lang sein muß (event. durch Asbestpropfen abgeschlossen). Alsdann folgt

[1]) Vergleiche: Bohn Berl. Ber. 36,1259 u. 1722 (1903).

eine etwa 5 cm lange Schicht Zinkstaub und schließlich eine Mischung von 5 gr. Substanz mit 35—40 gr. Zinkstaub, über der ein recht weiter Kanal herzustellen ist, da sonst durch die Verkohlung der Substanz leicht eine Verstopfung der Röhre veranlaßt wird. Es empfiehlt sich, am herausragenden Ende der Röhre, also an der Stelle der Gummidichtung — und durch diese, die etwas übergreift, gehalten — einen Asbestpropfen anzubringen, da dieser nämlich als Filter wirkend, die sonst bis in die Vorlage gehenden Teile des Sublimats zurückhält. Dieselben sammeln sich als kompakte, leicht zu sammelnde Schicht vor ihm an.

Durch das Evakuieren und den dadurch bedingten lebhaften Gasstrom — 3—4 Blasen in der Sekunde — wurde die Ausbeute, die zunächst recht minimal gewesen war, wesentlich erhöht. Es erschienen am vorderen Ende der Röhre zwei scharf abgegrenzte und daher leicht mechanisch trennbare Ringe von Sublimaten; und zwar dem Ofen zunächst ein ca. 1 cm breiter Ring von gut ausgebildeten, rötlichgelben Krystallnadeln — Anthrazin —, der untermischt mit Zinkkrystallen, nach dem Inneren zu einem Krystallnetz zusammenwuchs. Es folgte dann eine 2—3 cm breite Zone von in Krystallen und Tröpfchen abgeschiedenem Zink und hierauf ein ca. 2 cm breiter Ring aus feinen, gelbgrün bis blau fluorescierenden Blättchen, die sich als Anthracen erwiesen. (Schmp. roh 208°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 212°).

0,0635 gr. Subst.: 0,2195 gr. CO_2; 0,0328 H_2O

$C_{14}H_{10}$ Ber. C: 93,67; H: 6,33

Gef. „ 94,27; „ 5,74

Die Ausbeute an Anthracen war sehr gering und betrug nur ungefähr ein Prozent von der an Anthrazin. Mit etwas Pikrinsäure in Benzol gelöst gab es das charakteristische, in roten Nadeln krystallisierende Anthracenpikrat vom Schmp. 138°.

Der Asbestpropfen am Ende des Rohres war stets mit einer dünnen, gut abhebbaren Schicht eines gelben Mehles bedeckt, das aus Cumol oder Nitrobenzol umkrystallisiert feine, gelbe Nädelchen lieferte (aus Nitrobenzol etwas derbere), die durchaus denen des Anthrazins glichen und auch dasselbe

Verhalten gegen organische Lösungsmittel sowie gegen Säuren besonders konz. Salpetersäure zeigten (Schmp. über 350°).

0,1075 gr. Subst. 7,8 ccm N (22° 757 mm)
$C_{28}H_{16}N_2$ Ber. N: 7,37
Gef. „ 8,18

Da dieses gelbe, amorphe Sublimat auch bereits an niedrig siedende Lösungsmittel, wie Äther, Alkohol Essigäther usw., eine fluorescierende Verbindung abgab, ist anzunehmen, daß es auch Beimengungen von Anthracen enthielt, also aus mechanisch durch den Wasserstoffstrom fortgerissenen Teilchen der beiden oben erwähnten Sublimate bestand. Eine genauere Untersuchung war wegen der geringen Mengen gewonnener Substanz nicht möglich, ebenso wenig wie eine bessere Reinigung der Anthrazinkrystalle, deren etwas zu hoher Stickstoffgehalt auf empyreumatische Beimengungen zurückzuführen sein dürfte.

Um für die Zinkstaubdestillation die umständliche Krystallisation des Indanthren aus Chinolin zu umgehen, versuchte ich rohes Indanthren zu verwenden, was jedoch zunächst schlechte Ausbeuten lieferte, sodaß ich dazu überging, das verhältnismäßig leicht rein zu gewinnende Anthrachinonazin zu verwenden, das ebenso gute Ausbeuten ergab wie krystallisiertes Indanthren. Später lieferte jedoch die Bad. Anilin- und Soda-Fabrik ein so reines Rohprodukt, daß es direkt benutzt werden konnte.

Versuche, zur Vereinfachung des Verfahrens Indanthren unvermischt, sowie statt Zinkstaub und Zinkbimstein Eisenpulver und gereinigte Eisenhobelspähne zu verwenden, lieferten zwar dieselben Produkte, aber in geringerer Ausbeute und Reinheit. Dagegen ist es später Herrn Bohn gelungen, die Destillation viel einfacher und rascher als im Verbrennungsrohr und ohne Wasserstoff dadurch auszuführen, daß er sie in kleinen Retorten vornahm, die mit einer Mischung von 1 Teil Indanthren und 8 Teilen Zinkstaub beschickt wurden.

Das Hauptsublimat, das sich nächst dem Ofen sammelte, bestand aus schönen, rötlichgelben Krystallnadeln, die gesammelt wurden, um dann von beigemengtem Zink durch Krystallisation getrennt zu werden.

Auch diese Muttersubstanz ist wie Indanthren selbst in den niedriger siedenden Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, immerhin aber merkbarer löslich als der Farbstoff selbst und bedeutend leichter in den höher siedenden. In konz. Schwefelsäure löst sich Anthrazin leicht mit schmutzig grüner Farbe, und bei Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung das Sulfat in violettroten Flocken, die beim Kochen gelb werden. Mit etwas Salpetersäure wird jene Lösung gelbbraun und klar, und jetzt scheidet Wasser gelbe Flocken ab. Konz. Salpetersäure löst schwer mit grünlicher Farbe, beim Erwärmen jedoch leichter, wobei die Farbe über Blau, Blauviolett in ein schönes, ziemlich beständiges Weinrot übergeht. Diese salpetersaure Lösung ist zugleich eine gute Reaktion auf das Anthrazin, da keins der übrigen Indanthrenderivate diese weinrote Lösungsfarbe zeigt, und letztere auch erst nach längerem Kochen verschwindet. Das Anthrazin krystallisiert meist gut in schön ausgebildeten, gelben bis rötlich braungelben, meist stumpfen, selten zugespitzten, prismatischen Nadeln von vierseitigem, bisweilen sechsseitigem Querschnitt, die zu charakteristischen Zwillingsbildungen neigen. Vereinzelt erhielt ich auch — namentlich aus verdünnten Lösungen, die übrigens stets prachtvoll gelbgrün fluorescieren — feine, goldglänzende Plättchen. Da jedoch die verschiedenen Formen beim Umkrystallisieren durch geeignete Wahl der Bedingungen wechselseitig ineinander übergeführt werden können, war an ihrer Identität nicht zu zweifeln. Das beste Mittel zum Umkrystallisieren ist Nitrobenzol; für die Analyse wurde dann die Substanz bei 200° getrocknet.

Auch durch Reduktion mit Jodwasserstoff gelangte ich zum Anthrazin und zwar durch 10stündiges Erhitzen von 2 Teilen Indanthren mit 30 Teilen Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,7 und 0,43 T. rotem Phosphor auf 210—220°. Der zum großen Teil verkohlte Bombeninhalt enthält das Anthrazin als jodwasserstoffsaures Salz, das sich als solches mit relativer Leichtigkeit bereits in Alkohol und Äther mit rotbrauner Farbe löst. Der Rohr-Inhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert, worauf durch Digerieren mit Ammoniak das Anthrazin in Freiheit gesetzt und der wiederum abfiltrierten und getrockneten Masse

durch Auskochen mit Nitrobenzol entzogen wurde (Ausbeute ca. 10—15%). Es wurde durch diese Methode in denselben gut ausgebildeten Krystallen wie bei der Zinkstaubdestillation erhalten — ebenfalls je nach der Konzentration der Lösungen sowohl in Blättchen wie auch in Nadeln —, jedoch hatten dieselben nicht die rein gelbe Farbe wie jene, sondern waren durch beigemengte Verunreinigungen stets rötlich gefärbt und auch durch mehrfaches Umkrystallisieren von denselben nicht zu befreien; die Färbung wurde hierdurch höchstens etwas heller[1]). Auch die Hoffnung, auf diesem Wege leichter größere Mengen des Körpers gewinnen zu können, erfüllte sich nicht, weil die Ausbeuten schon bei geringen Temperatursteigerungen über 220° ausserordentlich schlechte sind, und das Optimum der Bildung in den engen Grenzen zwischen 210—215° liegt, — unterhalb dieser Temperatur entstehen Mischprodukte. Das so gewonnene Anthrazin war durch Löslichkeit, Krystallform und Reaktionen — besonders das sehr charakteristische Verhalten gegen konz. Salpetersäure — sehr leicht als solches zu identificieren. Auch die Analysen ergaben dieselben Werte.

0,1245 gr. Subst.: 0,4035 CO_2; 0,0520 gr. H_2O
0,1985 „ „ : 0,6363 „ ; 0,0825 „ „ [2])
0,1435 „ „ : 9,7 ccm N (17,5° 747 mm)
0,1942 „ „ : 12,6 „ „ (22° 753 mm)[2])

$C_{28}H_{16}N_2$ Ber. C: 88,42 H: 4,21 N: 7,37
Gef. „ 88,39; 87,42 „ 4,64; 4,62 „ 7,67; 7,29

[1]) Vielleicht enthält das mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellte Produkt kleine Mengen hydrierter Produkte. Nach Lukas, (Berl. Ber. 21,2511 — Chemisch. Zentralblatt 1890 I 39) bleiben die Hydroverbindungen des Anthracens auch in schwacher Rotglut unverändert; leitet man ihre Dämpfe aber über glühenden Bimstein oder Zinkstaub, so zerfallen sie in Wasserstoff und Anthracen. — Es wurde bei den folgenden Versuchen, wo nichts anderes erwähnt ist, stets das durch Zinkstaubdestillation gewonnene Anthrazin benutzt.

[2]) Analysen des mit Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen Anthrazins.

Mol.-Gewicht des Anthrazins (in Chinolinlösung K - 58,4)

0,2569 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 22,78 gr. Chinol. um 0,183° M: 345,9

0,4651 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 22,78 gr. Chinol. um 0,326° M: 351,6

0,6618 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 22,78 gr. Chinol. um 0,464° M: 351,5

0,1642 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 24,62 gr. Chinol. um 0,108° M: 346,3

0,2769 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 24,62 gr. Chinol. um 0,180° M: 350,0

0,4055 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 24,62 gr. Chinol. um 0,262° M: 352,6

$C_{28}H_{16}N_2$ Ber.: M: 380 Gef. Mittelwert 349,6

(Für die Rechnung wurden von der angewandten Menge Chinolin 0,3 gr. in Abzug gebracht.)

Durch Sublimation, die bei ca. 340° beginnt, läßt sich das reine Anthrazin in mehrere Zentimeter langen, rötlichgelben, das mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellte in braunroten Nadeln erhalten und schmilzt bei etwa 390° (corr.).

Da die Salze des Anthrazins infolge seiner stärkeren Basizität verhältnismäßig viel beständiger zu sein schienen als die des Indanthrens, versuchte ich einige derselben rein darzustellen.

Anthrazinchlorid.

Um das Chlorid zu gewinnen, wurde 0,35 gr. Subst. mit einigen Tropfen konz. Salzsäure sehr fein zerrieben, wobei sie sich hellgrün färbte, und dann mit 6 ccm Salzsäure im Rohr 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt sah nunmehr graublau aus, Krystalle waren jedoch auch unterm Mikroskop nicht erkennbar. Zum Filtrieren wurde jetzt mit 30 ccm Eisessig versetzt, der sich hierbei blassrotviolett färbte und bereits eine Zersetzung des Salzes herbeizuführen schien, da er sich beim Absaugen der Flüssigkeit gelb zu färben begann.

Bei einem zweiten Versuch wurde daher das Reaktionsgemisch direkt auf Thon gegossen, und die lufttrockene Substanz sofort in einen Exsikkator über Kali gebracht. Jedoch auch

dieser Versuch blieb erfolglos, da sich das Salz auch im Exsikkator allmählich unter Gelbfärbung zersetzte, und eine Reinigung durch Umkrystallisieren ebenfalls unmöglich ist, es zersetzt sich nämlich beim geringsten Erwärmen mit irgend einem Lösungsmittel, z. B. Toluol oder Nitrobenzol, unter Salzsäure-Entbindung.

Durch Wasser, Alkohol und Äther wird das Chlorid bereits in der Kälte sofort gespalten.

Anthrazinnitrat.

Bedeutend beständiger erschien dagegen das Einwirkungsprodukt von Salpetersäure auf Anthrazin. Konz. Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig ein, dagegen tritt beim Erwärmen ein Punkt ein, wo die bis dahin locker suspendierte Substanz flockig-voluminös wird, um sich dann bei weiterem Erhitzen weinrot zu lösen. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 reagiert ebenso, jedoch bereits in der Kälte.

0,25 gr. Anthrazin schüttelte ich demnach mit einem Gemisch von 2 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und 2 ccm Eisessig an und ließ über Nacht verschlossen stehen. Am Morgen war das Gemisch zu einem steifen Brei erstarrt, der mit 20 ccm Eisessig verdünnt, filtriert und mit Eisessig ausgewaschen wurde. Letzterer lief hierbei stets rot gefärbt ab, während der Filterrückstand aus dunkelgelben Krystallnädelchen bestand. Er wurde auf Thon gestrichen und im Vakuum-Exsikkator über Kali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was nach 10 Tagen erreicht war. Die trockene Substanz färbt Eisessig nicht mehr rot, vielmehr erst nach Zusatz einer Spur Salpetersäure. Es erscheint daher nicht unmöglich, daß Eisessig das feuchte Nitrat beim Auswaschen in kleinen Mengen spaltet und dann erst durch den Gehalt an Salpetersäure lösend (Rotfärbung) auf das Salz einwirkt.

0,0955 gr. Subst.: 10,2 ccm N (17,5° 752 mm)

$C_{28}H_{16}N_2 . (HNO_3)_2$ Ber. N: 11,06 Gef. N: 12,33

Nach dem Ergebnis der Analyse ist zwar nicht mit Bestimmtheit ersichtlich, ob hier ein normales Nitrat vorliegt oder ein Gemisch desselben mit Nitraten von nitrierten Produkten,

da diese zum Teil annähernd dieselben Werte für Stickstoff verlangen z. B. Ber. für $C_{28}H_{14}N_2(NO_2)_2$ N: 11,9 %
$C_{28}H_{14}N_2(NO_2)_2 HNO_3$ N: 13,13 %

Eine Wiederholung des Versuchs war infolge Substanzmangels leider nicht möglich.

Anthrazinsulfat.

Das Sulfat des Anthrazins scheidet sich aus seiner grünen Lösung in konz. Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser in violettroten Flocken aus, die beim Kochen durch Hydrolyse in Anthrazin übergehen und gelb werden. Dieselbe Ausscheidung ruft Eisessig hervor, der sich dabei intensiv rot färbt, da er kleine Mengen des Salzes namentlich beim Erwärmen löst.

0,25 gr. Anthrazin wurden in 25 ccm konz. Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen gelöst, worauf mit 150 ccm Eisessig verdünnt wurde. Nach einigen Stunden wurde dann der flockige Niederschlag abfiltriert und mit Eisessig nachgewaschen. Da dieser dauernd gefärbt ablief und stets auch schwache Schwefelsäurereaktion zeigte, war auch hier anzunehmen, daß bereits durch Eisessig eine schwache Spaltung des Salzes eintritt, und es wurde daher nur so lange ausgewaschen, als für die völlige Entfernung der freien Säure nötig erschien. Dann wurde die Substanz auf Thon gestrichen und im Vakuumexsikkator über Kali getrocknet, was nach 32 Tagen erreicht war. Das trockene, rotbraune Produkt zeigte unter dem Mikroskop undeutlich krystalline Struktur und zwar in Form von rechteckig-prismatischen Nädelchen, die in durchfallendem Licht rotviolett gefärbt erschienen. Kaltes Wasser wirkt nur langsam zersetzend ein, heißes dagegen schnell unter Gelbfärbung. Letztere tritt auch schon bei langem Stehen an der Luft ein.

Wie beim Nitrat löst auch hier Eisessig das trockene Salz erst wieder nach geringem Zusatz von Säure.

Nach der Analyse scheint hier ein neutrales Salz vorzuliegen, wenn auch der Prozentgehalt an Schwefel nicht genau dem theoretischen Wert entspricht, was auf teilweise Zersetzung während des Auswaschens mit Eisessig zurückzuführen sein dürfte.

0,1373 gr. Subst.: 0,0574 $BaSO_4$

$C_{28}H_{16}N_2 . (H_2SO_4)$ Ber. S: 6,69 % Gef. S: 5,74

Anthrazinpikrat.

Eine verdünnte Anthrazin - Benzol - Lösung zeigt auf Zusatz von etwas Pikrinsäure deutliche Rotfärbung, die auf die Bildung einer dem Anthracenpikrat analogen, additionellen Verbindung schließen läßt.

Demnach wurde 0,25 gr. Anthrazin in 50 ccm Nitrobenzol gelöst und alsdann mit 1 gr. Pikrinsäure versetzt. Es schied sich jedoch beim Erkalten unverändertes Anthrazin aus, sowohl nach Krystallform und Farbe als auch Analyse zu schließen.

0,1242 gr. Subst.: 8,6 ccm N (14^0 744 mm)
$C_{28}H_{16}N_2$ Ber. N: 7,37 Gef. N: 7,98

Bei einem zweiten Versuch wurde daher 0,5 gr. Anthrazin in 350 ccm Nitrobenzol gelöst, das mit Pikrinsäure schwach übersättigt war, und nun schieden sich beim Erkalten rote, plättchenförmige Nadeln aus, gemischt mit Pikrinsäurekrystallen. Letztere wurden durch Erwärmen auf 50^0 wieder in Lösung gebracht und dann schnell abgesaugt, worauf sofort mit absolutem Äther nachgewaschen wurde. Nitrobenzol und Alkohol zersetzten den Körper augenblicklich, ebenso Wärme, die sehr schnell Verflüchtigung der Pikrinsäure veranlaßt. Die Krystalle sind wenig charakteristisch in ihrer Form und auch durch den Mangel eines genauen Schmelzpunktes wenig geeignet, als Identifizierungsmittel zu dienen, wie für Anthracen sein Pikrat.

0,1562 gr. Subst.: 19 ccm N (22^0 754 mm)
0,1077 „ „ : 13 „ „ (21^0 754 „)
Ber. N: 13,56
$C_{28}H_{14}N_2$. $[C_6H_2.(NO_2)_3OH]_2$ Gef. „: 13,67; 13,63.

Bromierung des Anthrazins.

Dieselbe wurde zunächst derart durchgeführt, daß 0,5 gr. fein zerriebenes Anthrazin mit 20 ccm Eisessig und 2 gr. Brom 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurden. Die Masse färbte sich schnell dunkel und war am Ende der Einwirkung blauschwarz, während der Eisessig durch gelöste Substanz weinrot

gefärbt war. Das blauschwarze Reaktionsprodukt stellte das bromwasserstoffsaure Salz des bromierten Anthrazins dar, das durch Alkalien sofort und ebenso durch Erwärmen mit Alkohol, Äther usw. zerlegt wird. Letztere färben sich dabei fluorescierend gelbgrün. Nach dem Behandeln mit Ammoniak wurde der Bromkörper durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol in feinen, gelben Nädelchen erhalten, die für die Analyse bei 200° getrocknet wurden. (Ausbeute 0,65 gr.)

0,1252 gr. Subst.: 0,0876 gr. AgBr.
$C_{28}H_{14}N_2Br_2$ Ber. Br : 29,74
Gef. „ : 26,17

Ein zweiter, ganz gleich ausgeführter Versuch ergab an roher Substanz nach dem Behandeln mit Ammoniak und Trocknen bei 200° eine Ausbeute von 0,77 gr. Die Rohsubstanz hatte einen Bromgehalt von 36,67%.

0,1648 gr. Subst.: 0,1420 gr. AgBr.
$C_{28}H_{13}N_2Br_3$ Ber. Br: 38,8
Gef. „ 36,67

Da diese Methode also ganz unregelmäßig bromierte Produkte, vielleicht auch Gemische von verschieden bromierten Körpern zu liefern schien, wurde eine durchgreifende Bromierung auf folgende Weise auszuführen versucht:

0,5 gr. Anthrazin wurden im Einschlußrohr mit 4 gr. Brom 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet alsdann eine blauschwarze, geschmolzene, in durchfallendem Licht grün erscheinende Masse, die noch viel freies Brom enthält und große Mengen Bromwasserstoff aushaucht. An der Luft wird die Substanz allmählich gelb, ebenso beim Kochen mit Wasser oder wässerigem Alkali, in der Kälte sofort mit Ammoniak. Da die betreffende Flüssigkeit alsdann Bromwasserstoffreaktion liefert, ist das blauschwarze Rohprodukt als das leicht hydrolisierbare Bromid des Bromkörpers anzusprechen. Letzterer wurde daher durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und liefert nach dem Trocknen eine Ausbeute von 1,15 gr. Die durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, das sie bedeutend schwerer

löst als Anthrazin, in feinen, gelben Krystallnädelchen erhaltene Substanz wurde für die Analyse bei 200° getrocknet.

0,1314 gr. Subst.: 0,1932 gr. AgBr.

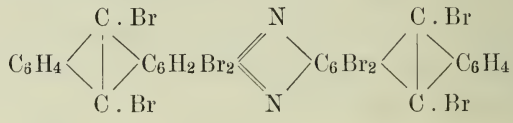
$C_{28}H_{10}N_2Br_6$ Ber. Br.: 56,2

$C_{28}H_8N_2Br_8$ „ „: 63,24

Gef. „: 62,57

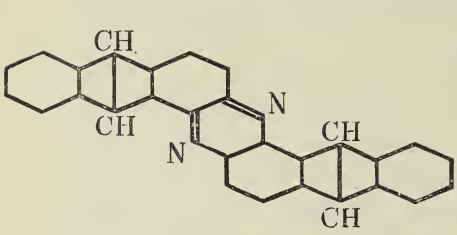
Der Bromgehalt entspricht also dem eines Oktobromanthrazins. Angenommen, die Bromierung sei analog verlaufen, wie bei der Bildung des oben beschriebenen Dibromanthrachinonazindibromids, dann ist das Oktobromderivat aufzufassen als

Hexabromanthrazindibromid von der Konstitution:

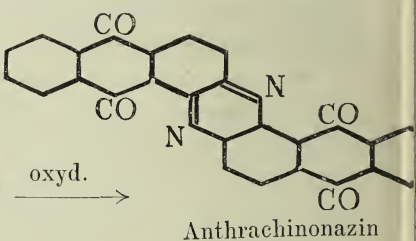


Rückverwandlung des Anthrazins in Indanthren.

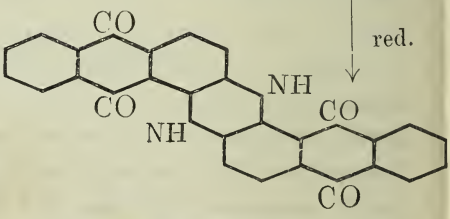
Diese Umwandlung habe ich ebenso wie beim N-Dihydroanthranonazin durchgeführt durch Oxydation des Anthrazins zu Anthrachinonazin und Reduktion des letzteren zu Indanthren durch siedendes Chinolin:



Anthrazin



Anthrachinonazin



Indanthren.

Die Schwierigkeiten sind hier natürlich noch größer als dort, da die dort erörterten Gründe hier ja in erhöhtem Maße zur Geltung kommen, und Anthrazin an und für sich schon schwerer reagiert.

Es gelang daher auch nicht, größere Mengen des Anthrachinonazins auf diesem Wege aus Anthrazin darzustellen, da die in großer Zahl angestellten Versuche stets recht schlechte Ausbeuten an sehr unreinem Produkt lieferten, und auch schließlich der durch die umständliche Gewinnungsart bedingte Substanzmangel den Versuchen eine Grenze setzte. Die Oxydation wurde in wässeriger Suspension mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt. Salpetersäure ist hier nicht verwendbar, ebensowenig wie Chromsäure in konz. Schwefelsäure. Eine Lösung von 0,5 gr. Anthrazin in 50 ccm konz. Schwefelsäure wurde mit 100 ccm Wasser und 3,7 gr. Kaliumbichromat versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei der Übergang der Farbe der violettroten Suspension in Gelb das Ende der Reaktion anzeigte. Nach Zusatz von viel Wasser wurde filtriert, und das Reaktionsprodukt ausgewaschen und getrocknet. Es stellte ein grünlichgelbes Pulver dar, das sich ganz wie Anthrachinonazin verhält und mit Nitrobenzol dieselben spindelförmigen Kryställchen liefert. Beim Auskochen mit Chinolin entsteht eine erst grüne, dann blaue Lösung, aus der sich feine, blaue Nädelchen ausscheiden mit der für Indanthren charakteristischen, wimperförmig gebogenen Gestalt. Auch nach ihrem ganzen übrigen Verhalten, — beim Erhitzen, beim Behandeln mit konzentrierten Säuren usw. — sind sie unzweifelhaft als Indanthren anzusprechen.

4. Kalkdestillation des Indanthrens.

1 gr. Indanthren wurde, mit 5 gr. gebranntem Kalk gemischt, in einer Retorte erhitzt, wobei gelbe und graue Nädelchen in den oberen Teil derselben sublimierten, die zwar in der Krystallform etwas an Anthrazin erinnerten, jedoch frei von Stickstoff waren und auch ein völlig anderes Verhalten speziell gegen konz. Säuren zeigten; vor allem lösten sie sich in Salpeter-

säure nicht mit der für Anthrazin charakteristischen, weinroten Farbe, sondern rein gelb. Der Schmelzpunkt der unreinen Substanz lag unscharf bei 268—270°.

Zu Gewinnung größerer Substanzmengen wurde die Destillation in der angegebenen Weise mehrmals wiederholt, wobei es sich als zweckmäßig erwies, das Substanzgemisch mit einer dünnen Schicht reinen Ätzkalks zu bedecken, um die Verunreinigung des Produktes durch unzersetzt heraussublimierendes Indanthren zu vermeiden. Die Ausbeuten waren allerdings stets sehr kleine (0,5—1 %), jedoch gelang es, ca. 0,5 gr. an Rohprodukt zu erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt wurde. Die so gewonnenen, rötlich-gelben, rhombischen Nädelchen erinnerten sowohl durch die Form, wie auch durch ihre leichte Löslichkeit in niedrig siedenden Mitteln, — Eisessig, Benzol, usw. — und ihren Schmelzpunkt (unscharf 280°) an Anthrachinon (Schmp. 285°). Die Vermutung, daß dieses vorläge, wurde durch die Analyse bestätigt:

0,1625 gr. Subst.: 0,4928 gr. CO_2; 0,0560 gr. H_2O
0,1173 „ „ : 0,3495 „ „ ; 0,0448 „ „ „
$C_{14}H_8O_2$ Ber. C: 80,77 H: 3,85
Anthrachinon
Gef. „ 80,72; 81,26 „ 3,74; 4,24

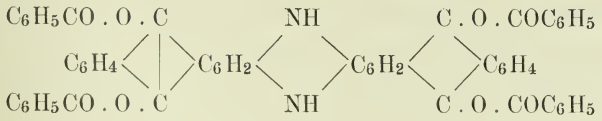
Da das verwendete Rohindanthren tatsächlich geringe Mengen von 2-Amidoanthrachinon enthält, das sich durch siedenden Eisessig extrahieren läßt, könnte das entstandene Anthrachinon z. T. diesem seine Entstehung verdanken. Die Größe der Ausbeute läßt jedoch die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, daß auch das Indanthren an der Bildung desselben beteiligt ist, unter Spaltung im Azinkern und Eliminierung des Stickstoffs.

5. Acylierung des Indanthrens.

Zum Nachweis der Imidwasserstoffatome im Indanthren versuchte ich, dieselben durch Säurereste zu ersetzen, was aber, soweit sich nach den bisherigen Untersuchungen schließen läßt, nicht zu den gesuchten, an den Stickstoffen acylierten Derivaten

führte, sondern z. B. bei Einwirkung von Benzoylchlorid zu einem

Tetrabenzoylderivat des N-Dihydroanthrahydrochinonazins.



Eine große Anzahl von Versuchen zielte zunächst darauf hin, durch Behandlung des Farbstoffes mit Benzoylchlorid ein benzoyliertes Indanthren zu gewinnen, wozu natürlich die einfache Form der Schotten-Baumann'schen Reaktion nicht genügte. Ich versuchte daher zu dem Zweck bei höherer Temperatur zu arbeiten, teils direkt durch Sieden des Farbstoffes mit überschüssigem Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid — ohne und mit Zusatz von Natriumbenzoat, — teils durch Erhitzen mit denselben Reagentien in wechselnden Verhältnissen im Einschlußrohr. Es ließ sich bei einigen dieser Versuche zwar eine Einwirkung konstatieren, speziell die Entstehung eines in Lösung fluorescierenden Körpers, jedoch war dies meist nur in verschwindendem Masse der Fall, selbst wenn zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure Chinolin zugesetzt wurde.

Schließlich gelang es mir auf folgende Weise, das oben erwähnte Benzoylderivat zu erhalten: 10 gr. Indanthren werden mit 40 gr. Benzoylchlorid und 500 gr. Chinolin zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Flüssigkeit geht im Verlauf einer Stunde von Blau über Grünblau, Braun, Rotbraun in ein tiefes Rot über, das sich nicht mehr verändert. Das Kochen wird daher nach dieser Zeit unterbrochen, und die Mischung nach dem Erkalten mit 50 ccm Alkohol versetzt, um das nicht verbrauchte Benzoylchlorid unschädlich zu machen. Nach mindestens 1stündigem Stehen wird dann das Reaktionsgemisch zur Lösung des neben unverändertem Indanthren ausgefallenen Benzoylkörpers 10 Minuten lang auf 150—160° erhitzt und filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich 0,3—0,5 gr. des

Benzoylkörpers in feinen, gelben Nädelchen ab, die mit sehr wenig Indanthren untermischt sind. Aus der Mutterlauge krystallisiert nach mehrtägigem Stehen meist noch eine kleine Menge (0,1—0,5 gr.) völlig indanthrenfreier Substanz aus. Eine weitere Menge läßt sich dann noch durch Eingiessen der Mutterlauge in verdünnte Schwefelsäure gewinnen, wobei sich die gelöste Substanz mit Äthylbenzoat als schmierige Masse abscheidet, die nach Entfernung des Benzoesäureäthylesters durch Digerieren mit Alkohol ein braunes Pulver bildet und sich durch Extraktion mit siedendem Cumol auf das Benzoylprodukt verarbeiten läßt. Diese etwas umständliche Gewinnung lohnt sich jedoch kaum, da die erhaltenen Krystalle durch schmierige Beimengungen braun und schwer zu reinigen sind. Das erhaltene, gelbe Produkt läßt sich durch Umkrystallisieren aus Cumol von beigemengtem, nicht in Lösung gehenden Indanthren trennen, bis auf geringe Spuren, die schwer ganz zu entfernen, jedoch so verschwindend sind, daß die Substanz als analysenrein betrachtet werden kann.

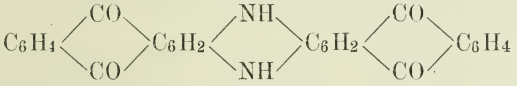
Der Körper löst sich bereits, wenn auch nur wenig, in niedriger siedenden Mitteln wie Benzol gelb mit grüner Fluorescenz auf, bedeutend leichter schon in Cumol (Sdp. 153°) und sehr leicht mit derselben prachtvollen Fluorescenz in Nitrobenzol und Chinolin.

Die gelbe Substanz wird durch konz. alkoholisches Kali schon in der Kälte, schnell beim Erwärmen verseift und blau gelöst; ein Baumwollstreifen wird in dieser Lösung blau angefärbt. Ebenso verseift auch konz. Schwefelsäure sofort in der Kälte und scheidet beim Eingießen in Wasser dann Indanthren ab. Auch eine Mischung von 10 T. Eisessig und einem Teil konz. Schwefelsäure verseift beim Erwärmen schon etwas unterhalb des Siedepunktes.

Gewöhnliche konz. Salpetersäure verwandelt den Körper bei Zimmertemperatur in ein grünes, durch Wasser, besonders warmes, leicht wieder spaltbares Nitrat; in der Hitze dagegen unter Verseifung in das braunlösliche Anthrachinonazin. In letzterer Weise wirkt Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 bereits in der Kälte.

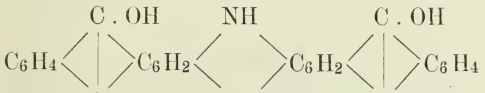
Durch eine Chromsäure - Eisessig - Mischung tritt schon in der Kälte sehr schnell Oxydation ein unter Grünfärbung der Lösung, ohne daß die Substanz sich äußerlich — in der Farbe — verändert.

Was die Konstitution des Körpers betrifft, so erscheint von vornherein die Annahme der Benzoylierung am Stickstoff ausgeschlossen, da für eine solche Verbindung, in der noch die Chinonchromophore erhalten wären, auch die Erhaltung des blauen Farbtones angenommen werden müßte. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die Benzoylierung am Chinonring stattgefunden hat nach gleichzeitiger Reduktion desselben zum Hydrochinonkomplex,



Indanthren

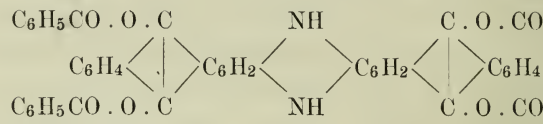
red.



N - Dihydroanthrahydrochinonazin.

eine Annahme, die gestützt wird durch die Tatsache, daß beim Versuch, Indanthren in gleicher Weise mit Acetylchlorid zu behandeln, die Reduktion desselben zu Anthranonazin hat nachgewiesen werden können. Mit dieser Konstitution, die eine para - Bindung zwischen den Mesokohlenstoffatomen der Anthracenkomplexe voraussetzt, würde auch die Fluorescenz der Lösungen ihre Erklärung finden, ebenso auch das mit dem Verschwinden der Chinonchromophore in Zusammenhang stehende Auftreten der gelben Farbe. Dafür ferner, daß kein Azin sondern eine Dihydroverbindung vorliegt, sprechen verschiedene Umstände. So wird der Körper durch kurzes Kochen mit Formaldehyd, Traubenzucker oder Hydrochinon nicht verändert, dagegen von Permanganat in Aceton und Chromsäure in kaltem Eisessig sofort oxydiert.

Bei einem derartigen Reaktionsverlauf wäre nun an allen vier Hydroxylgruppen Benzoylierung möglich und zugleich auch als das Normale wahrscheinlich, sodaß wir hiernach den Körper als ein Tetrabenzoyl - N - dihydroanthrahydrochinonazin



anzusprechen hätten.

Diese Vermutung erscheint nach dem bisherigen Ergebnis der Untersuchungen — Elementaranalyse und Verseifung — gerechtfertigt.[1]) Für letztere Versuche wurde die Substanz zur Reinigung von Indanthren zweimal aus Cumol umkrystallisiert und bei 200° getrocknet.

0,1230 gr. Subst.: 0,3517 gr. CO_2; 0,0492 gr. H_2O
0,1578 „ „ : 0,4486 „ „ ; 0,0588 „ „ „
0,1647 „ „ : 5,3 ccm N (25° 757 mm)

$C_{56}H_{34}O_8N_2$ Ber.: C: 77,96 H: 3,94 N: 3,25
Gef.: „ 77,98; 77,53 „: 4,44; 4,14 „: 3,57

Verseifung.

Der erste Verseifungsversuch wurde an 0,2278 gr. Substanz durch Erhitzen mit konz. alkoholischem Kali dicht unterhalb des Siedepunktes ausgeführt (½ Stunde bei 95° im Paraffinbad). Alsdann wurde mit Wasser längere Zeit gekocht, abfiltriert und gründlich mit heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

Es ergab sich nach dem Trocknen bei 100° ein Rückstand von 0,1325 gr. Indanthren, der jedoch eher auf ein Tribenzoyl - als auf ein Tetrabenzoylderivat schließen ließ.

0,2278 gr. Subst.: 0,1325 gr. Indanthren.
Ber. für d. Tribenzoylderiv.: 0,1332 gr. Indanthren
„ „ „ Tetra- „ „ : 0,1168 „ „
Gef. „ : 0,1325 „ „

[1]) Inzwischen haben — nach einer frdl. priv. Mitteilung — neuere, von W. Steinkopf im Laboratorium von Prof. Scholl ausgeführte Untersuchungen diese Ergebnisse und Vermutungen bestätigt.

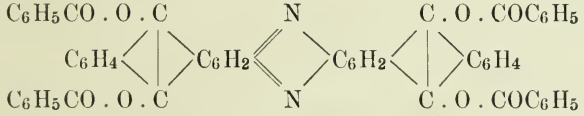
Da dieses sowohl auf nicht genügend durchgreifende Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die krystalline Substanz, wie auch auf geringe Beimengungen von Kieselsäure aus dem Glase zurückgeführt werden kann, wird eine zweite Verseifung mit konz. Schwefelsäure durchgeführt. Die Substanz (0,5276 gr.) wurde mit 10 ccm konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 100° erhitzt, worauf die grünbraune Lösung zur Abscheidung des Indänthrens in 250 ccm Wasser eingegossen, aufgekocht und filtriert wurde. Der Rückstand wurde dann zur Lösung der Benzoësäure mit konz. Sodalösung erhitzt, abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,5276 gr. Subst.: 0,2820 gr. Indanthren.
Ber. für 0,5276 gr. Subst.: 0,3085 gr. Indanthr.
„ „ „ „ „ : 0,2705 „ „
Gef. „ „ „ „ : 0,2820 „ „

Der Wert nähert sich also dem des Tetrabenzoylderivates mit Berücksichtigung der Fehlerquellen recht gut. Weitere Versuche waren infolge Substanzmangels leider nicht mehr möglich.

Die Oxydation des Benzoylkörpers

scheint zu einem ebenfalls gelb aussehenden Azin zu führen,



das sich in einer Mischung von gleichen Teilen Eisessig und konz. Salpetersäure mit kornblumenblauer Farbe löst und in Lösungen mit den gewöhnlichen, organischen Solventien dieselbe Fluorescenz zeigt wie seine Dihydroverbindung. Beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure geht es — wohl unter Wanderung zweier Anthrahydrochinonwasserstoffe an den Azinring — in Indanthren über.

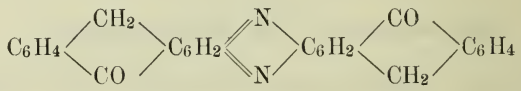
Ein Versuch, die zur Oxydation in kaltem Eisessig nötige Menge Chromsäure titrimetrisch zu bestimmen, mißglückte, da die geringen Mengen gelöster Substanz offenbar über die Azin-

stufe hinaus weiter oxydiert wurden. Die Untersuchungen konnten auch hier wegen Substanzmangels nicht zum Abschluß gebracht werden.

Acetylierung des Indanthrens.

In derselben Weise wie zur Benzoylierung versuchte ich auch zur Acetylierung des Indanthrens zu gelangen, jedoch auch hier versagten die üblichen Methoden, und es hatte den Anschein, als wenn hier die Neigung zum Verkohlen der Substanz bei den Bombenversuchen noch größer sei als bei den Benzoylierungsversuchen.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid (20 gr.) auf Indanthren in Chinolinlösung (3,0: 300,0), die in der oben geschilderten Weise durchgeführt wurde, trat ebenfalls wie dort bei der Benzoylierung Farbenumschlag in Rot ein, nur bedeutend schneller und unter schleimiger Verdickung des Reaktionsgemisches. Aus dem Filtrat erhielt ich hier jedoch nicht ein entsprechendes Acetylderivat des N-Dihydroanthrahydrochinonazins, sondern es entstand direkt Anthranonazin,



und zwar in der verhältnismäßig guten Ausbeute von 0,75 gr. Dasselbe war leicht zu identificieren durch die ausgeprägte Form und Farbe der Krystalle, die fuchsinrote Lösungsfarbe und das besonders charakteristische Verhalten gegen alkoholisches Kali. Jedenfalls tritt auch, nach der Farbenveränderung zu schließen, bei der Benzoylierung eine partielle Reduktion zu Anthranonazin ein, jedoch ist es bis jetzt nicht gelungen, dasselbe zu isolieren.

Ein wirkliches Acetylderivat erhielt ich, als ich zur Vermeidung zu weitgehender Reduktion bei niedrigerer Temperatur und ohne Chinolinüberschuß nach folgender Vorschrift arbeitete: 2 gr. Indanthren wurden in 500 gr. Acetanhydrid mit 20 gr. Acetylchlorid und 33 gr. Chinolin 24 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich braun färbte.

Aus dem Filtrat schieden sich 0,1 gr. gelbbraune, mikroskopische Kryställchen ab, die durchaus einheitlich erschienen. Die Lösungen dieses Körpers, der sich aus Cumol umkrystallisieren läßt, fluorescieren wie die des Benzoylkörpers gelbgrün, und wie letzterer wird die Farbe seiner Chinolinlösung bei längerem Sieden fuchsinrot. Auch in seinen übrigen Eigenschaften, besonders in seinem Verhalten gegen konz. Säuren, gegen Hydrosulfitlauge und gegenüber dem verseifenden Einfluß von konz. Schwefelsäure und konz. alkoholischem Kali verhält er sich ganz wie der Benzoylkörper, als dessen Acetylanalogon er daher mit Recht betrachtet werden kann. Die Untersuchungen dieser interessanten Verbindungen, die wegen Substanzmangels unterbrochen werden mußten, sind noch nicht abgeschlossen.

3 0112 072836189